






**LAYERED RESIN MOLDING AND MULTILAYERED MOLDED ARTICLE**

**Patent number:** WO0160606  
**Publication date:** 2001-08-23  
**Inventor:** INABA TAKESHI (JP); KATO TAKETO (JP); SAGISAKA SHIGEHITO (JP); ARASE TAKUYA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)  
**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); INABA TAKESHI (JP); KATO TAKETO (JP); SAGISAKA SHIGEHITO (JP); ARASE TAKUYA (JP); SHIMIZU TETSUO (JP)  
**Classification:**  
- **international:** B32B27/30; B32B27/34; F16L11/04  
- **european:** B32B27/08  
**Application number:** WO2001JP01174 20010219  
**Priority number(s):** JP20000041925 20000218

**Also published as:**

 EP1270209 (A1)  
 US6893729 (B2)  
 US2003148125 (A1)

**Cited documents:**

 WO9945044  
 JP10311461

**Report a data error here**

**Abstract of WO0160606**

A multilayered molding which has an outer layer made of a polyamide resin composition and has excellent interlaminar adhesion, especially one further having an inner layer comprising a fluoro resin. The layered resin molding comprises a layer (A) made of a polyamide resin composition and a layer (B) made of a carbonylated fluoroethylene polymer superposed on the layer (A), wherein the polyamide resin composition has at least one kind of functional groups selected from the group consisting of hydroxyl, carboxyl, ester, and sulfonamide groups besides amide groups in an amount of 0.05 to 80 eq.% based on the amide groups.

---

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2001年8月23日 (23.08.2001)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 01/60606 A1

- (51) 国際特許分類: B32B 27/30, 27/34, F16L 11/04 (INABA, Takeshi) [JP/JP]. 加藤丈人 (KATO, Taketo) [JP/JP]. 匂坂重仁 (SAGISAKA, Shigehito) [JP/JP]. 荒瀬琢也 (ARASE, Takuya) [JP/JP]. 清水哲男 (SHIMIZU, Tetsuo) [JP/JP]; 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/01174
- (22) 国際出願日: 2001年2月19日 (19.02.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 安富康男, 外 (YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府大阪市淀川区西中島5丁目4番20号 中央ビル Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, KR, US.
- (30) 優先権データ: 特願2000-41925 2000年2月18日 (18.02.2000) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてののみ): 稲葉剛志

(54) Title: LAYERED RESIN MOLDING AND MULTILAYERED MOLDED ARTICLE

(54) 発明の名称: 積層樹脂成形体及び多層成形品

(57) Abstract: A multilayered molding which has an outer layer made of a polyamide resin composition and has excellent interlaminar adhesion, especially one further having an inner layer comprising a fluororesin. The layered resin molding comprises a layer (A) made of a polyamide resin composition and a layer (B) made of a carbonylated fluoroethylene polymer superposed on the layer (A), wherein the polyamide resin composition has at least one kind of functional groups selected from the group consisting of hydroxyl, carboxyl, ester, and sulfonamide groups besides amide groups in an amount of 0.05 to 80 eq.% based on the amide groups.

(57) 要約:

本発明は、ポリアミド系樹脂組成物を外層とする層間接着性に優れた多層成形体、特に、内層にフッ素系樹脂を用いた多層成形体を提供する。

本発明は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)と、前記層(A)と積層されているカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)とを有する積層樹脂成形体であって、前記ポリアミド系樹脂組成物は、アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を、アミド基に対して0.05~80当量%含有するものである積層樹脂成形体である。

WO 01/60606 A1

## 明細書

## 積層樹脂成形体及び多層成形品

## 技術分野

- 5 本発明は、ポリアミド系樹脂組成物とカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体とを積層してなる積層樹脂成形体、特に、溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液の搬送、保存等の用途に有用である積層樹脂成形体に関する。

## 10 背景技術

- ポリアミド系樹脂層と含フッ素エチレン性重合体層とを積層してなる積層樹脂成形体は、機械特性や溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液に対する低透過性が要求される多層成形品、例えば、自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンク等の多層成形品用途に好適であるとされている。特に、ポリアミド系樹脂からなる層を外層とし、含フッ素エチレン性重合体からなる内層を設け、必要に応じて更に、フッ素樹脂層を内層側に設けた多層成形品は、含フッ素エチレン性重合体の持つ耐熱性、耐油・耐薬品性、溶剤・燃料低透過性等の特性と、ポリアミド系樹脂の持つ高強度、高靱性、軽量で加工性に優れ、特に柔軟である等の特性を併せ持つ複合材料として期待されている。なお、本明細書を通じて、
- 20 単に「薬液」というときは、「溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液」を表すものとする。

- しかしながら、ポリアミド系樹脂層と含フッ素エチレン性重合体等のフッ素樹脂からなる層とは、一般に、層間接着性が低く、従って、層間接着強度を高めるために様々な試みがなされてきた。例えば、特開平5-8353号公報には、外層がポリアミド樹脂からなり、フッ素樹脂が内層として設けられた多層チューブ
- 25 が開示されている。上記公報では、ポリアミド樹脂層／フッ素樹脂層間の接着力を確保するために、放射線照射を施し、両層の分子間に架橋構造を導入することが提案されている。しかし、この技術では多層チューブ、ホース等の製造技法である共押出し法を使用できない。

また、ポリアミド系樹脂と接着する樹脂層をフッ素樹脂とのブレンド物とする技術も開発された。例えば、特開平 7-53823 号公報には、外層がポリアミド樹脂からなり、フッ素樹脂が内層として設けられた多層チューブにおいて、特定のポリアミド樹脂及びフッ素系樹脂の両者を含む樹脂組成物をポリアミド樹脂層と積層して内層との接着層とすることが開示されている。この方法ではしかし、接着層を構成するポリアミド樹脂及びフッ素系樹脂は本来相溶性に劣り、成形条件によってそのモルホロジーが変化するため、これが接着層内の凝集力や他の層との接着力に影響する。従って、成形条件、使用温度等の環境によって接着力にばらつきが出易く、品質が安定しにくいという問題が発生する。しかも、この技術はポリアミド系樹脂とフッ素樹脂自体との接着性を向上させるものではなく、あくまでブレンド物との接着性を利用するものであり、また、フッ素樹脂の代わりにブレンド物を使用することはフッ素樹脂の有する優れた特性を損なうことになる。

これに対しては、フッ素樹脂そのものを改良することが考えられ、各種のフッ素樹脂材料が提案された。例えば、WO 99/45044 号パンフレットには、ポリアミド樹脂と積層するフッ素樹脂としてカーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体を使用した積層体が開示されている。

しかし、これらの技術によってポリアミド系樹脂と含フッ素エチレン性重合体との初期層間接着力は改善されたとしても、経時的な接着力の低下、特に、成形品が溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液と接触した場合における層間接着力の低下を回避することはできなかった。典型的には、例えば、自動車燃料配管用多層チューブにおける層間接着力の低下、ひいては、燃料透過性の増加が経時に生じることが問題であった。この場合、その原因は、自動車燃料と多層チューブが接触し続ける使用状況において、ガソリン中に含まれる低級アルコール等の成分がフッ素樹脂層を少しずつ透過し、その結果、ポリアミド系樹脂を劣化させることにあると考えられる。従って、このような溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液の搬送、保存等のために使用される多層成形品の層間接着力の維持が問題であった。更に、このような、特に、低級アルコール

等の成分を含む溶剤・燃料等の多層チューブ等の成形体における透過性を効果的に抑止する必要もあった。

また、このような改良された含フッ素エチレン性重合体であっても、市販のポリアミド系樹脂と組み合わせた場合には、これら樹脂同士の相溶性が充分ではないため低温耐衝撃性が悪く、可塑剤成分の多いポリアミド系樹脂を使用することには問題があった。従って、このような組み合わせで、例えば、自動車燃料配管用多層チューブ等を製造した場合に、外層として可塑剤成分の多いポリアミド系樹脂を使用することができず、チューブが硬くならざるを得ず、その結果、自動車等への取り付け性等に問題があった。また、可塑剤の入っていないポリアミド系樹脂を用いると、樹脂圧を高くせざるを得ず、成形速度（チューブ引取速度）を上げられないという問題もあった。

このように、外層にポリアミド系樹脂を設けることで成形品に優れた柔軟性及び機械特性、及び、熱や各種化学物質等の外的環境に対する高度な耐性を付与することができ、しかも、最内層にフッ素系樹脂層を設けることで溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液に対する透過性を著しく抑えることができる積層樹脂成形体、特に、共押出し成形が可能であり、かつ、層間の接着力を経時的に維持できる優れた多層成形体を製造しうる積層樹脂成形体が求められるところであった。

## 20 発明の要約

本発明は、上記現状に鑑み、ポリアミド系樹脂組成物を外層とする層間接着力に優れた積層樹脂成形体、特に、内層にフッ素系樹脂を用いた溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液の搬送、保存等の用途に適した積層樹脂成形体を提供することを目的とするものである。

25 上述の課題に対して、本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の官能基を一定量含有するポリアミド系樹脂組成物を一つの構成層として用い、かつ、特定の含フッ素エチレン性重合体と積層することにより、ポリアミド系樹脂組成物層と含フッ素エチレン性重合体層間の接着力性能を、溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液との接触後にあっても充分維持しうることを見いだして本

発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）と、上記層（A）と積層されているカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）とを有する積層樹脂成形体であって、上記ポリアミド系樹脂組成物は、アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計0.05～80当量%、好ましくは1～70当量%、更に好ましくは1～50当量%含有する積層樹脂成形体である。

本発明の好ましい態様においては、上記ポリアミド系樹脂組成物は、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する可塑剤をポリアミド系樹脂組成物全量に対して合計5～30重量%含有させて上記官能基量としてもよい。

本発明の好ましい態様においては、上記層（B）は、カルボニル基、好ましくはカーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を、好ましくは主鎖炭素数 $1 \times 10^6$ 個に対して合計3～1000個有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなるものである。

本発明の他の好ましい態様においては、上記層（B）は導電性材料を含んでおり、上記層（B）は更に、導電性材料を含んでいてもよい、フッ素樹脂からなる層（C）と積層されてなるか、又は、導電性材料を含まない上記層（C）上に更に、導電性材料を含有するフッ素樹脂からなる層（D）を積層してなる。

本発明はまた水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する可塑剤を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、前記層（I）に積層され、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）とを有する積層樹脂成形体であって、層（II）側に薬液を接触させた場合に、当該薬液に対する成形体の透過係数が、下記式に基づいて算出される計算透過係数 $P_m$ を下回る値を有する積層樹脂成形体でもある。

$$1/P_m = \Sigma (\Phi_i / P_i)$$

式中、 $\Phi_i$ は、積層樹脂成形体の $i$ 番目の層の成形体に対する体積分率である。  
 $P_i$ は、積層樹脂成形体の $i$ 番目の層を構成する樹脂層単独の場合の薬液に対す

る透過係数である。

本発明はまた、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、上記層（I）に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）とを有する積層樹脂成形体の薬液に対する透過性低減化方法であって、上記薬液と親和性が高くかつ上記層（II）によって上記薬液中に溶出することを阻止される化合物を上記層（I）に配合する、積層樹脂成形体の薬液に対する透過性低減化方法、及び、

ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、上記層（I）に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）とを有する薬液低透過性の積層樹脂成形体の製造方法であって、上記薬液と親和性が高くかつ上記層（II）によって上記薬液中に溶出することを阻止される化合物を上記層（I）を構成するポリアミド系樹脂組成物に配合して積層する、薬液低透過性の積層樹脂成形体の製造方法でもある。

本発明は更にまた、上記積層樹脂成形体からなる多層成形品でもある。

好ましい態様においては、上記多層成形品は、フィルム、ホース、チューブ、ボトル及びタンクからなる群から選択された成形品、特に、自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンクである。

#### 発明の詳細な開示

以下に本発明を詳述する。

本発明の積層樹脂成形体は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）と、この層と積層された、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）とを少なくとも有する。以下、先ず、これらの層を構成するポリアミド系樹脂組成物と含フッ素エチレン性重合体を順に詳述する。

#### ポリアミド系樹脂組成物

本発明におけるポリアミド系樹脂とは、分子内に繰り返し単位としてアミド結合—NHCO—を有する結晶性高分子をいう。このようなものとしては、例えば、アミド結合の過半が脂肪族、あるいは脂環族構造と結合している樹脂、所謂ナイロン樹脂を挙げることができる。具体的には、例えば、ナイロン6、ナイロン6

6、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン46、メタキシリレンジアミン／アジピン酸重合体、ナイロン6／66共重合体、ナイロン66／12共重合体、及び、これらのブレンド物等を挙げることができる。

- 5     また、本発明におけるポリアミド系樹脂においては、アミド結合を繰り返し単位として有しない構造が一部にブロック又はグラフト結合されているものであってもよい。このような樹脂としては、例えば、ナイロン6／ポリエステル共重合体、ナイロン6／ポリエーテル共重合体、ナイロン12／ポリエステル共重合体、ナイロン12／ポリエーテル共重合体等のいわゆるポリアミド樹脂エラストマー
- 10   等を挙げることができる。これらのポリアミド樹脂エラストマーは、ナイロン樹脂オリゴマーとポリエステル樹脂オリゴマーあるいはポリエーテル樹脂オリゴマーとが、エステル結合又はエーテル結合を介してブロック共重合されたものである。上記ポリエステル樹脂オリゴマーとしては、例えば、ポリカプロラクトン、
- 15   ポリエチレンアジペート等を、ポリエーテル樹脂オリゴマーとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等をそれぞれ例示できる。特に好ましい態様としては、ナイロン6／ポリテトラメチレングリコール共重合体、ナイロン12／ポリテトラメチレングリコール共重合体等である。

- 20   本発明においてポリアミド系樹脂は、その融点が130℃以上となるように適宜、選択されることが好ましい。融点が130℃未満であると、形成される層の機械特性、耐熱性等に劣る場合がある。好ましくは、150～300℃であり、更に好ましくは、150～270℃である。

- 25   本発明においてポリアミド系樹脂は、押出し成形やブロー成形に使用される場合には、相対粘度で表される分子量が1.8以上であることが好ましく、2.0以上であることが更に好ましい。1.8未満であると、これらの成形の際の成形性に劣り、得られた成形品の機械特性に劣る場合がある。一方、上限は、4.0以下であることが好ましい。4.0を超えると、樹脂の重合自体が困難であり、前述の成形の際の成形性も損なわれる場合がある。なお、上記相対粘度は、J I S   K   6 8 1 0に準じて測定される。



本発明におけるポリアミド系樹脂としては、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン66/12及びナイロン6/ポリエステル共重合体、ナイロン6/ポリエーテル共重合体、ナイロン12/ポリエステル共重合体、ナイロン12/ポリエーテル共重合体、及び、これらのブレンド物が好ましい。これをチューブ、ホース成形体に使用する場合等のように強靱性が要求される場合にあっては、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/ポリエステル共重合体、又は、ナイロン12/ポリエーテル共重合体のいずれかを主成分（50重量%以上）として含むものを好適に使用することができる。これらのうち、ナイロン11、ナイロン12及びナイロン612が一層好ましい。

本発明において、上記ポリアミド系樹脂は、アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計0.05～80当量%含有する。すなわち、水酸基、カルボキシル基、エステル基又はスルホンアミド基の1種又は2種以上をそれらの合計含有量がアミド基に対して上記条件を満足するように含有することによりはじめて、層間接着力の初期特性を損なわずにしかもその特性を長期にわたって保持することができる。従って、上記官能基量が合計0.05当量%未満であると、薬液と長期間接触させた場合、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）とカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）との層間接着力が経時に低下して薬液の透過性が上昇する。一方、合計80当量%を超えると、ポリアミド系樹脂組成物に要求される機械特性、耐熱性、耐薬品性等が充分発現しないか、又は、経時にこれらの官能基を含有する可塑剤等の成分がポリアミド系樹脂からブリードアウトしてしまう。アミド基以外の上記官能基の含有量の合計は、好ましくは、アミド基に対して1～70当量%、より好ましくは1～50当量%である。

上記官能基をポリアミド系樹脂組成物に含有させるための方法としては特に限定されず、上記官能基を有する共重合可能な単量体をポリアミド系樹脂に上記含有量となるように共重合させてもよく、又は、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を

有する可塑剤や、ポリアミド系樹脂と相溶性がありこれらの官能基を有する高分子を、上記官能基含有量となるように配合してもよい。上記の、ポリアミド系樹脂と相溶性があり上述の官能基を有する高分子としては、例えば、エステル及び／又はカルボン酸変性オレフィン樹脂（エチレン／メチルアクリレート共重合体、エチレン／アクリレート共重合体、エチレン／メチルアクリレート／無水マレイン酸共重合体、エチレン／エチルアクリレート共重合体、プロピレン／無水マレイン酸共重合体等）、アイオノマー樹脂、ポリエステル樹脂、フェノキシ樹脂、エチレン－プロピレン－ジエン共重合体、ポリフェニレンオキサイド等を挙げることができる。上述の官能基を有するポリアミド系樹脂を配合してもよい。

このうち、可塑剤を配合する方法は、比較的少ない配合量で上記官能基を目標量含有させることができるだけでなく、可塑剤本来の、樹脂組成物を柔軟にし、特に、チューブ又はホースの低温機械特性を向上させることができる点で有利な方法である。この場合、可塑剤の配合量はその種類によって異なるが、通常、組成物全量に対して5～30重量％程度の配合で上記官能基含有量が達成される。

好ましくは、可塑剤を組成物全量に対して5～20重量％配合する。

かかる可塑剤としては、例えば、アルコール性水酸基含有物としてヘキシレングリコール、グリセリン等を挙げることができ；フェノール性水酸基含有物としてβ-ナフトール、ジベンジルフェノール、オクチルクレゾール、ビスフェノールA等のビスフェノール化合物、p-ヒドロキシ安息香酸オクチル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘプチル等を挙げることができ；カルボキシル基含有物としてp-ヒドロキシ安息香酸のエチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイド付加物等を挙げることができ；エステル基含有物としてp-ヒドロキシ安息香酸オクチル、p-ヒドロキシ安息香酸-2-エチルヘキシル、p-ヒドロキシ安息香酸ヘプチル等の安息香酸エステル類に加えて更にε-カプロラクトン、フェノール類のリン酸エステル化合物等を挙げることができ；スルホンアミド基含有物としてN-メチルベンゼンスルホンアミド、N-エチルベンゼンスルホンアミド、N-ブチルベンゼンスルホンアミド、トルエンスルホンアミド、N-エチルトルエンスルホンアミド、N-シクロヘキシルトルエンスルホンアミド等を挙げることができる。

この場合、可塑剤を配合されるポリアミド系樹脂のアミン価は特に限定されないが、通常のポリアミド樹脂は10当量/10<sup>6</sup>g未満であることが一般的であり、このようなものを使用可能であるが、アミン価がこれより大きいもの、例えば、10～60当量/10<sup>6</sup>gのものも使用可能である。また、ポリアミド系樹脂は、酸価が80当量/10<sup>6</sup>g以下であることが分子量や接着力の観点から好ましい。

本発明においては、上述の官能基のうち、スルホンアミド基が好ましく、特に、芳香環に直接結合したスルホンアミド基を含有することが好ましい。特に、上述の可塑剤やあるいは相溶性のある高分子を使用する場合において、スルホンアミド基を有する成分、特に、芳香環に直接結合したスルホンアミド基を有する成分は、ポリアミド系樹脂組成物に配合した場合に少量でその効果が発現するだけでなく、ポリアミド系樹脂組成物との相溶性に優れることから、長期使用の場合にもブリードアウトのおそれが少ないという長所を持つので、好ましい。

本発明におけるポリアミド系樹脂組成物は、また、本発明の目的を損なわない範囲で他の樹脂や着色剤、各種添加剤等を含んでいてもよい。上記添加剤としては、例えば、帯電防止剤、難燃剤、熱安定剤、紫外線吸収剤、滑剤、離型剤、結晶核剤、強化剤（フィラー）等を挙げることができる。

本発明において、上記ポリアミド系樹脂組成物は、上述したポリアミド系樹脂及び必要に応じて配合される上記の各種成分からなる。

#### カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体

本発明におけるカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、以下、「本発明における含フッ素エチレン性重合体」ともいう。なお、本発明において、

「カルボニル基」というときは、上記層（A）を構成するポリアミド系樹脂組成物中のアミド基やアミノ基等の官能基と基本的に反応し得る—C(=O)—を有する官能基をいう。具体的には、カーボネート、カルボン酸ハライド、アルデヒド、ケトン、カルボン酸、エステル、酸無水物、イソシアネート基等を挙げることができる。これに対して、アミド、イミド、ウレタン、ウレア基等は—C(=O)—を有する基であるが、これらは、カーボネート基を始めとする先に例示の

基と異なり反応性に乏しく、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）と十分な接着強度を発揮し得ず、それゆえ上記層（A）を構成するポリアミド系樹脂組成物中の官能基と基本的に反応し得ないものであるということが出来る。従って、本発明において、カルボニル基というときは、少なくともアミド、イミド、ウレタン、ウレア基を含まない。本発明において上記カルボニル基としては、導入が容易であり、ポリアミド系樹脂との反応性の高いカーボネート基、カルボン酸ハライド基、カルボン酸塩、エステル基及び酸無水物基が好ましい。

本発明における含フッ素エチレン性重合体中のカルボニル基の数は、積層される相手材の種類、形状、接着の目的、用途、必要とされる接着力、該重合体の形態と接着方法などの違いにより適宜選択されうるが、カルボニル基の数が主鎖炭素数  $1 \times 10^6$  個に対して合計 3～1000 個であることが好ましい。上記カルボニル基の数が主鎖炭素数  $1 \times 10^6$  個に対し、3 個未満であると、十分な接着力が発現しない場合がある。また、1000 個を超えると接着操作に伴い、カルボニル基の化学変化によって接着力を低下させる場合がある。より好ましくは 3～500 個、更に好ましくは 3～300 個、特に好ましくは 5～150 個である。なお、含フッ素エチレン性重合体中のカルボニル基の含有量は、赤外吸収スペクトル分析により測定することができる。

なお、ポリアミド系樹脂組成物との反応性に特に優れるカルボン酸ハライド基が、含フッ素エチレン性重合体中に、主鎖炭素数  $1 \times 10^6$  個に対して 10 個以上、好ましくは 20 個以上存在していれば、カルボニル基合計の含有量を主鎖炭素数  $1 \times 10^6$  個に対して 150 個未満にしても、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）との優れた接着性を発現することができる。

なお、上記含フッ素エチレン性重合体を成形する際の加熱等により、又は、経時的に、カルボン酸ハライド基がカルボン酸に分解してしまうことがあり、従って、樹脂積層体中の上記層（B）中の含フッ素エチレン性重合体には、上記カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基が存在する場合には、これから由来するカルボン酸基も一般的には含まれていると考えるべきである。

本発明における含フッ素エチレン性重合体中のカーボネート基とは、一般に  $-OC(=O)O-$  の結合を有する基であり、具体的には、 $-OC(=O)O-R$

基〔Rは有機基（例えば、 $C_1 \sim C_{20}$ アルキル基（特に $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基）、エーテル結合を有する $C_2 \sim C_{20}$ アルキル基など）又はV I I族元素である。〕の構造のものである。カーボネート基の例は、 $-OC(=O)OCH_3$ 、 $-OC(=O)OC_8H_7$ 、 $-OC(=O)OC_8H_{17}$ 、 $-OC(=O)OCH_2CH_2CH_2OCH_2CH_3$ などが好ましく挙げられる。

本発明における含フッ素エチレン性重合体中のカルボン酸ハライド基とは、具体的には $-COY$ 〔Yはハロゲン元素〕の構造のもので、 $-COF$ 、 $-COCl$ などが例示される

これらのカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体はそれ自体、含フッ素材料がもつ耐薬品性、耐溶剤性、耐候性、防汚性、非粘着性などの優れた特性を維持することができ、成形後の積層体に含フッ素材料が有するこのような優れた特徴を低下させずに与える。

本発明における含フッ素エチレン性重合体は、そのポリマー鎖にカルボニル基を含むが、上記カルボニル基がポリマー鎖に含有される態様は特に限定されず、例えば、カルボニル基又はカルボニル基を含有する官能基がポリマー鎖末端又は側鎖に結合してよい。そのなかでも、ポリマー鎖末端にカルボニル基を有するものが、耐熱性、機械特性、耐薬品性を低下させない理由で又は生産性、コスト面で有利である理由で好ましいものである。このうち、パーオキシカーボネートやパーオキシエステルのようなカルボニル基を含むか、或いはカルボニル基に変換できる官能基を有する重合開始剤を使用してポリマー鎖末端にカルボニル基を導入する方法は、導入が非常に容易で、しかも導入量の制御も容易なことから好ましい態様である。なお、本発明では、パーオキシサイドに由来するカルボニル基とは、パーオキシサイドに含まれる官能基から直接又は間接的に導かれるカルボニル基をいう。

なお、本発明における含フッ素エチレン性重合体においては、カルボニル基を含まない含フッ素エチレン性重合体が存在していても、重合体全体として主鎖炭素 $1 \times 10^8$ 個に対して合計で上述の範囲の数のカルボニル基を持っていればよい。

本発明における含フッ素エチレン性重合体の種類、構造は、目的、用途、使用

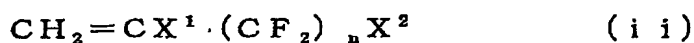
方法により適宜選択されうるが、なかでも融点160～270℃であることが好ましく、このような重合体であれば、特に加熱溶融接着加工により積層化する場合、特にカルボニル基と相手材との接着性を充分に発揮でき、相手材と直接強固な接着力を与えうるので有利である。比較的耐熱性の低い有機材料との積層も可能となる点で、より好ましくは230℃以下、さらに好ましくは210℃以下である。

本発明における含フッ素エチレン性重合体の分子量については、該重合体が熱分解温度以下で成形でき、しかも得られた成形体が含フッ素エチレン性重合体本来の優れた機械特性、耐薬品性等を発現できるような範囲であることが好ましい。

具体的には、メルトフローレート（MFR）を分子量の指標として、フッ素樹脂一般の成形温度範囲である約230～350℃の範囲の任意の温度におけるMFRが0.5～100 g/10分であることが好ましい。

本発明における含フッ素エチレン性重合体は、含フッ素エチレン性ポリマー鎖にカルボニル基又はカルボニル基含有官能基（以下、単にカルボニル基という場合もある。）が結合されたものであるが、上記ポリマー鎖の構造は、一般に、少なくとも1種の含フッ素エチレン性単量体から誘導される繰り返し単位を有するホモポリマー鎖又はコポリマー鎖であり、含フッ素エチレン性単量体のみを重合してなるか、又は、含フッ素エチレン性単量体とフッ素原子を有さないエチレン性単量体を重合してなるポリマー鎖であってよい。

上記含フッ素エチレン性単量体は、フッ素原子を有するオレフィン性不飽和単量体であり、具体的には、テトラフルオロエチレン、フッ化ビニリデン、クロロトリフルオロエチレン、フッ化ビニル、ヘキサフルオロプロピレン、ヘキサフルオロイソブテン、式（11）：



（式中、 $\text{X}^1$ はH又はF、 $\text{X}^2$ はH、F又はCl、 $n$ は1～10の整数である。）で示される単量体、パーフルオロ（アルキルビニルエーテル）類などである。

上記フッ素原子を有さないエチレン性単量体は、耐熱性や耐薬品性などを低下させないためにも炭素数5以下のエチレン性単量体から選ばれることが好ましい。具体的には、エチレン、プロピレン、1-ブテン、2-ブテン、塩化ビニル、塩

化ビニリデンなどがあげられる。

- 含フッ素エチレン性単量体とフッ素原子を有さないエチレン性単量体とを使用する場合、その単量体組成は、含フッ素エチレン性単量体10～100モル%（例えば30～100モル%）とフッ素原子を有さないエチレン性単量体0～90モル%（例えば0～70モル%）の量比であってよい。

- 本発明における含フッ素エチレン性重合体においては、含フッ素エチレン性単量体及びフッ素原子を有さないエチレン性単量体の種類、組合せ、組成比などを選ぶことによって重合体の融点またはガラス転移点を調節することができ、またさらに樹脂状のもの、エラストマー状のものどちらにもなりうる。接着の目的や用途、積層体の目的や用途に応じて、含フッ素エチレン性重合体の性状は適宜選択できる。

- 本発明における含フッ素エチレン性重合体としては、耐熱性、耐薬品性の面でテトラフルオロエチレン単位を必須成分とするカルボニル基含有含フッ素エチレン性重合体が、また、成形加工性の面でフッ化ビニリデン単位を必須成分とするカルボニル基含有含フッ素エチレン性共重合体が好ましい。

本発明における含フッ素エチレン性重合体の好ましい具体例としては、本質的に下記の単量体を重合してなるカルボニル基含有含フッ素エチレン性共重合体（I）～（V）等を挙げることができる：

- （I）少なくとも、テトラフルオロエチレン及びエチレンを重合してなる共重合体、

（I I）少なくとも、テトラフルオロエチレン及び一般式：



〔式中、 $Rf^1$ は $CF_3$ 又は $ORf^2$ （ $Rf^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す）を表す〕で表される化合物を重合してなる共重合体、

- （I I I）少なくとも、フッ化ビニリデンを重合してなる共重合体、

（I V）少なくとも、下記a、b及びcを重合してなる共重合体、

- a. テトラフルオロエチレン20～90モル%、好ましくは20～70モル%
- b. エチレン10～80モル%、好ましくは20～60モル%
- c. 一般式



[式中、 $\text{Rf}^1$ は $\text{CF}_3$ 又は $\text{ORf}^2$  ( $\text{Rf}^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す)を表す]で表される化合物1～70モル%、好ましくは1～60モル%、

5 並びに、

(V) 少なくとも、下記d、e及びfを重合してなる共重合体。

d. フッ化ビニリデン15～60モル%

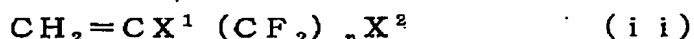
e. テトラフルオロエチレン35～80モル%

f. ヘキサフルオロプロピレン5～30モル%

10 これら例示のカルボニル基含有含フッ素エチレン性重合体はいずれも、とくに耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性に優れている点で好ましい。

上記共重合体(I)として、例えば、カルボニル基を有する単量体を除いた(側鎖にカルボニル基を有する場合)単量体全体に対し、テトラフルオロエチレン単位20～90モル%(例えば20～70モル%)、エチレン単位10～80モル%(例えば20～60モル%)及びこれらと共重合可能な単量体単位0～70モル%とからなるカルボニル基含有共重合体等があげられる。

上記共重合可能な単量体としては、ヘキサフルオロプロピレン、クロロトリフルオロエチレン、式(i i)：



20 (式中、 $\text{X}^1$ はH又はF、 $\text{X}^2$ はH、F又はCl、nは1～10の整数である。

)で示される単量体、パーフルオロ(アルキルビニルエーテル)類、プロピレン等が挙げられ、通常これらの1種又は2種以上が用いられる。

このような含フッ素エチレン性重合体は、特に耐熱性、耐薬品性、耐候性、電気絶縁性、非粘着性に優れている点で好ましい。

25 これらのなかでも、

(I-1) テトラフルオロエチレン単位62～80モル%、エチレン単位20～38モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

(I-2) テトラフルオロエチレン単位20～80モル%、エチレン単位10



～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位0～30モル%、その他の単量体単位0～10モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体が、テトラフルオロエチレン/エチレン共重合体の優れた性能を維持し、融点的にも比較的低くすることができ、他材との接着性を最大限に発揮できる点で好ましい。

5 上記共重合体 (I I) としては、例えば、

(I I-1) テトラフルオロエチレン単位65～95モル%、好ましくは75～95モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位5～35モル%、好ましくは5～25モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

10 (I I-2) テトラフルオロエチレン単位70～97モル%、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$  ( $\text{Rf}^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基) 単位3～30モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

(I I-3) テトラフルオロエチレン単位、ヘキサフルオロプロピレン単位、 $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$  ( $\text{Rf}^2$ は前記と同じ) 単位からなるポリマー鎖のカルボニル基を有する共重合体であって、ヘキサフルオロプロピレン単位と $\text{CF}_2=\text{CFORf}^2$  15  $\text{Rf}^2$ 単位の合計が5～30モル%である共重合体などが好ましい。

上記I I-1～I I-3は、パーフルオロ系共重合体でもあり、含フッ素ポリマーの中でも耐熱性、耐薬品性、撥水性、非粘着性、電気絶縁性などに最も優れている。

上記共重合体 (I I I) としては、例えば、カルボニル基を有する単量体を除いた (側鎖にカルボニル基を有する場合) 単量体全体に対し、フッ化ビニリデン単位15～99モル%、テトラフルオロエチレン単位0～80モル%、ヘキサフルオロプロピレン又はクロロトリフルオロエチレンのいずれか1種以上の単位0～30モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体等が挙げられる。

具体的には、例えば、

25 (I I I-1) フッ化ビニリデン単位30～99モル%、テトラフルオロエチレン単位1～70モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

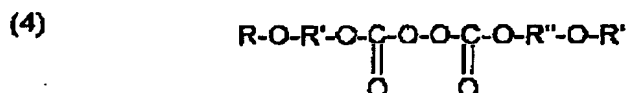
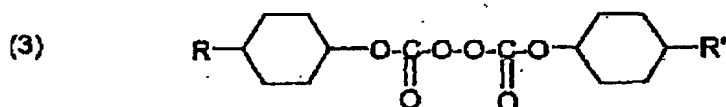
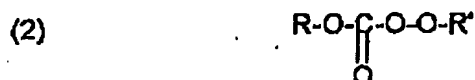
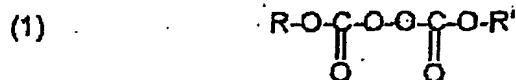
(I I I-2) フッ化ビニリデン単位60～90モル%、テトラフルオロエチレン単位0～30モル%、クロロトリフルオロエチレン単位1～20モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

(I I I-3) フッ化ビニリデン単位 60～99 モル%、テトラフルオロエチレン単位 0～30 モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位 5～30 モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有共重合体、

5 (I I I-4) フッ化ビニリデン単位 15～60 モル%、テトラフルオロエチレン単位 35～80 モル%、ヘキサフルオロプロピレン単位 5～30 モル%からなるポリマー鎖のカルボニル基含有官能基含有共重合体等が挙げられる。

本発明における含フッ素エチレン性重合体の製造方法としては特に限定されず、カルボニル基含有官能基またはカルボニル基含有結合を有するエチレン性単量体を、目的の含フッ素ポリマーに合わせた種類、配合の含フッ素エチレン性単量体  
10 と共重合することにより得られる。カルボニル基を含有する好適なエチレン性単量体としては、パーフルオロアクリル酸フルオライド、1-フルオロアクリル酸フルオライド、アクリル酸フルオライド、1-トリフルオロメタクリル酸フルオライド、パーフルオロブテン酸等の含フッ素単量体、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸クロライド、ビニレンカーボネート等のフッ素を含まない単量体をそ  
15 れぞれ例示できる。一方、ポリマー分子末端にカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体を得るためには種々の方法を採用することができるが、パーオキシサイド、特に、パーオキシカーボネートやパーオキシエステルを重合開始剤として用いる方法が、経済性の面、耐熱性、耐薬品性など品質面で好ましく採用できる。この方法によれば、パーオキシサイドに由来するカルボニル基、例えば、パー  
20 オキシカーボネートに由来するカーボネート基、パーオキシエステルに由来するエステル基又はこれらの官能基を変換してカルボン酸ハライド基、カルボン酸基、酸無水物基を、ポリマー鎖末端に導入することができる。これらの重合開始剤のうち、パーオキシカーボネートを用いた場合には、重合温度を低くすることができ、開始反応に副反応を伴わないことからより好ましい。

25 上記パーオキシカーボネートとしては下記式 (1) ～ (4) :



〔式中、RおよびR' は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の一価飽和炭化水素基、R' ' は、炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基、もしくは末端にアルコキシ基を含有する炭素数1～15の直鎖状または分岐状の二価飽和炭化水素基を表す。〕

で示される化合物が好ましく用いられる。

とりわけ、ジイソプロピルパーオキシカーボネート、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート、t-ブチルパーオキシイソプロピルカーボネート、ビス(4-t-ブチルシクロヘキシル)パーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネートなどが好ましい。

パーオキシカーボネート、パーオキシエステル等の開始剤の使用量は、目的とする重合体の種類(組成等)、分子量、重合条件、使用する開始剤の種類によって異なるが、重合で得られる重合体100重量部に対して0.05～20重量部、特に0.1～10重量部であることが好ましい。

重合方法としては、工業的にはフッ素系溶媒を用い、重合開始剤としてパーオキシカーボネート等を使用した水性媒体中での懸濁重合が好ましいが、他の重合方法、例えば、溶液重合、乳化重合、塊状重合等も採用できる。懸濁重合においては、水に加えてフッ素系溶媒を使用してよい。懸濁重合に用いるフッ素系溶媒としてはハイドロクロロフルオロアルカン類（例えば、 $\text{CH}_3\text{CClF}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CCl}_2\text{F}$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CCl}_2\text{H}$ 、 $\text{CF}_2\text{ClCF}_2\text{CFHCl}$ ）、クロロフルオロアルカン類（例えば、 $\text{CF}_2\text{ClCFClCF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CFCICFCICF}_3$ ）、パーフルオロアルカン類（例えば、パーフルオロシクロブタン、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ 、 $\text{CF}_3\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_3$ ）が使用でき、なかでもパーフルオロアルカン類が好ましい。フッ素溶媒の使用量は、懸濁性、経済性の面から、水に対して10～100重量%とするのが好ましい。

重合温度は特に限定されず、0～100℃でよい。重合圧力は、用いる溶媒の種類、量及び蒸気圧、重合温度等の他の重合条件に応じて適宜定められるが、通常0～9.8MPaGであってよい。

なお、分子量調整のために、通常の連鎖移動剤、例えば、イソペンタン、*n*-ペンタン、*n*-ヘキサン、シクロヘキサン等の炭化水素；メタノール、エタノール等のアルコール；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、塩化メチル等のハロゲン化炭化水素を用いることができる。また、末端のカーボネート基あるいはエステル基の含有量は、重合条件を調整することによってコントロールでき、パーオキシカーボネートあるいはパーオキシエステルの使用量、連鎖移動剤の使用量、重合温度などによってコントロールできる。

ポリマー分子末端にカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体を得るためには種々の方法を採用できるが、例えば、上述のカーボネート基あるいはエステル基を末端に有する含フッ素エチレン性重合体を加熱させ、熱分解（脱炭酸）させることにより得ることができる。加熱温度は、カーボネート基あるいはエステル基の種類、含フッ素エチレン性重合体の種類によって異なるが、重合体自体が270℃以上、好ましくは280℃以上、特に好ましくは300℃以上になるように加熱するのが好ましく、加熱温度の上限は、含フッ素エチレン性

重合体のカーボネート基あるいはエステル基以外の部位の熱分解温度以下にすることが好ましく、具体的には400℃以下、より好ましくは350℃以下である。

本発明における含フッ素エチレン性重合体は、それ自体が有する接着性と耐熱性や耐薬品性などを損なわないため、単独で用いることが好ましいが、目的や用

- 5 途に応じてその性能を損なわない範囲で、無機質粉末、ガラス繊維、炭素繊維、金属酸化物、あるいはカーボンなどの種々の充填剤を配合できる。また、充填剤以外に、顔料、紫外線吸収剤、その他任意の添加剤を混合できる。添加剤以外にまた他のフッ素樹脂や熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂などの樹脂、合成ゴムなどを配合することもでき、機械特性の改善、耐候性の改善、意匠性の付与、静電防止、  
10 成形性改善などが可能となる。特に、カーボンブラック、アセチレンブラック等の導電性材料を配合すると、燃料配管用チューブやホース等の静電荷蓄積防止に有利であるので好ましい。

- 本発明における含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)は、上述の含フッ素エチレン性重合体及び必要に応じて配合されるその他の成分からなり、必要に  
15 応じて、上記含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)は、導電性のものである。なお、本発明でいう「導電性」とは、例えば、ガソリンのような引火性の流体が樹脂のような絶縁体と連続的に接触した場合に静電荷が蓄積して引火する可能性があるのであるが、この静電荷が蓄積しない程度の電気特性を有することをいい、例えば、SAE(The Engineering Society for  
20 or Advancing Mobility Land Sea Air and Space) J2260では表面抵抗が $10^6 \Omega/\square$ 以下であると定められている。上記層(B)を導電性のものとする場合の上記導電性材料の配合割合は、上記層(B)を構成すべき組成物中20重量%以下であることが好ましく、15重量%以下がより好ましい。下限は、上記した表面抵抗値を付与することができる量であればよい。  
25

本発明の積層樹脂成形体は、少なくとも、上記層(A)及び層(B)を接着状態に積層させて形成される。これには、上記層(A)と層(B)とを含む構成層を、逐次又は共押出し成形する製造方法、成形体の加熱圧着による製造方法等を適用することができ、上記層(A)と層(B)とを含む構成層の間の良好な接着

状態が形成される。上記製造は、通常用いられる熱可塑性樹脂の成形機、例えば、射出成形機、圧縮成形機、ブロー成形機、押出し成形機等を使用することができ、シート状、チューブ状その他各種形状に製造可能である。多層チューブ、多層ホース、多層タンク等の多層成形品とする場合には、多層共押出し成形、多層ブロー成形、多層射出成形等の成形方法を適用することができる。このうち、チューブ、ホース、シート等の成形には、押出し成形、特に、多層共押出し成形が好ましく、円筒形状等の中空状物品の成形にはブロー成形を好適に使用できる。また、成形されたシートを他の基材と積層してライニング体を製造することもできる。

成形条件としては、カルボニル基の種類、含フッ素エチレン性重合体の種類によって異なるが、押出し又はブロー成形にあつては、シリンダー温度が200℃以上になるよう加熱することが適当である。加熱温度の上限は、含フッ素エチレン性重合体自体の熱分解による発泡等の悪影響を抑えられる温度以下にすることが好ましく、具体的には、400℃以下、特に好ましくは350℃以下である。

また、成形品が複雑な形状のものである場合や、成形後に加熱曲げ加工をほどこして成形品とする場合には、成形品の残留歪みを消すために、上述の積層樹脂成形体を溶融押出しし、多層成形体を形成した後、形成された上記多層成形体を、上記成形体を構成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で0.01～10時間熱処理して目的の成形品とすることも可能である。この製造方法を採用することにより、残留歪みが解消し、また、層界面付近の未反応物が反応すると考えられ、これらが相まって多層成形品の接着強度を一層上昇させることができる。この熱処理は、60℃以上、更には80℃以上で行うことが好ましい。

本発明においては、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)とカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)との層間初期接着力は、20N/cm以上とすることができる。

このとき、上記層(A)、層(B)は加熱により多少とも官能基の分解や反応が生じることがあるが、このような溶融押出し成形されたポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)と、溶融押出し成形された層(B)とを有する樹脂積層体もまた本発明の樹脂積層体である。従って、例えば、上記層(B)は、

カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性

重合体を溶融押出ししてなるものであつてよく、これは、

成形時若しくは経時の官能基の分解を考慮するなら、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）は、カーボネート基、カルボン酸ハライド基及びカルボン酸基からなる群から選択される少なくとも1種を有する含フッ素エチレン性重合体からなるものと等価である。

- 5      なお、本発明においては、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）は、厚さ0.5mm未満であつてよい。薬液・燃料透過性が層（B）より良いものを以下で述べる層（C）若しくは層（D）とする場合には、層（B）を薄くすることもできる。その範囲は、層（B）の厚みが層（C）の厚み、  
10    又は層（D）が更に積層されている場合には層（C）と層（D）との合計厚みの1.5倍未満であつてよい。上記層（B）を中間接着層として機能させる場合には、従つて、接着層を薄くすることができ、経済的にも有利である。

- 15    本発明においては、上記カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）は更に、フッ素樹脂からなる層（C）と積層されていてもよい。上記フッ素樹脂からなる層（C）は、必要に応じて、導電性を付与するために導電性材料を含んでいてもよい。この場合、導電性材料の配合量は、導電性を付与することができる量であればよく、上述の配合割合であつてよい。

- 20    上記フッ素樹脂としては特に限定されず、溶融成形可能なフッ素樹脂であれば使用可能であり、例えば、テトラフルオロエチレン／フルオロ（アルキルビニルエーテル）共重合体（PFA）、テトラフルオロエチレン／ヘキサフルオロプロピレン共重合体（FEP）、エチレン／テトラフルオロエチレン共重合体（ETFE）、ポリクロロトリフルオロエチレン（PCTFE）、エチレン／クロロトリフルオロエチレン共重合体（ECTFE）、ポリフッ化ビニル（PVF）、ポリフッ化ビニリデン（PVDF）等を挙げることができる。また、上述の含フッ素エチレン性重合体であつてもよい。

これらのうち、薬液・燃料低透過性を維持しながら柔軟性、低温耐衝撃性、耐熱性等に優れ、しかもポリアミド系樹脂組成物との同時多層押出しにより燃料配管用チューブ、ホース等を作製するのに好適であるのは、メルトフローレートが230℃～350℃の任意の温度において0.5～100g/10分であるもの

である。

上記層 (B) と上記層 (C) におけるフッ素樹脂は、同一であっても異なってもよいが、接着性の観点からは同一種であることが好ましい。

- また、本発明においては、上記層 (B) は更に、フッ素樹脂からなる層 (C) のかわりにポリアミド系樹脂組成物からなる層 (A') と積層されていてもよい。上記ポリアミド系樹脂組成物からなる層 (A') は、必要に応じて、導電性を付与するために導電性材料を含んでいてもよい。この場合、ポリアミド系樹脂組成物は、上記層 (A) のものと同一であってもよく異なってもよい。

- 本発明においては、フッ素樹脂からなる層 (C) であって導電性材料を含まないものと、更に、導電性材料を含有する、フッ素樹脂からなる層 (D) とを積層してもよい。この場合、導電性材料の配合量は、導電性を付与することができる量であればよく、上述の配合割合であってよい。上記層 (D) を構成するフッ素樹脂としては上述のフッ素樹脂を使用することができ、上記層 (C) と同一又は異なる種類のフッ素樹脂であってよい。

- 本発明の積層樹脂成形体は、典型的には、ポリアミド系樹脂組成物を溶融押出ししてなる層 (A) と、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなり上記層 (A) と積層されている層 (B) とを有する薬液用積層樹脂成形体であって、上記層 (A) は、アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計 1 ~ 50 当量%含有するポリアミド系樹脂組成物を溶融押出ししてなるものであり、上記層 (B) は、カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を、主鎖炭素数  $1 \times 10^6$  個に対して合計 3 ~ 1000 個有し、かつ、融点が  $160 \sim 270^\circ\text{C}$  のカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなるものである積層樹脂成形体、特に、薬液の搬送、保存等に使用される積層樹脂成形体である。

なお、本発明において、薬液、すなわち、溶剤・燃料等のポリアミド系樹脂を劣化させ得る薬液としては特に限定されず、例えば、酢酸、蟻酸、クレゾール、フェノール等の有機酸類；塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸類；水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ溶液；メタノール、エタノール等のアルコール類；



エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、エタノールアミン等のアミン類；ジメチルアセトアミド等のアミド類；酢酸エチル、酢酸ブチル等のエステル類；ガソリン、軽油、重油等の燃料、Fuel C等の擬似燃料、及び、これらとパーオキサイドやメタノール、エタノール等との混合燃料等の有機若しくは無機の液体を例示できる。

本発明の多層成形品は、上述した本発明の積層樹脂成形体から形成されている。多層成形品は、例えば、

チューブ、ホース類：自動車燃料配管用チューブ又はホース、自動車のラジエーターホース、プレーキホース、エアコンホース等

10 フィルム、シート類：ダイヤフラムポンプのダイヤフラムや各種パッキン等の高度の耐薬品性が要求される摺動部材等

タンク類：自動車のラジエータータンク、薬液ボトル、薬液タンク、バッグ、薬品容器、ガソリンタンク等

その他：キャブレターのフランジガスケット、燃料ポンプのＯリング等の各種自

15 動車用シール、化学薬品用ポンプや流量計のシール等の化学関係シール、油圧機器のシール等の各種機械関係シール等であってよい。

これらのうち、好ましい態様としては、例えば、

(i) ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、導電性材料を含有していてもよい、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を内層とする少なくとも2層構造のチューブ、ホース又はタンク、特に自動車燃料配管用若しくは薬液用チューブ、ホース又はタンク、

20 (i i) ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を中間層とし、導電性材料を含んでいてもよい、フッ素樹脂からなる層(C)を内層とする少なくとも3層構造のチューブ、ホース又はタンク、特に自動車燃料配管用若しくは薬液用チューブ、ホース又はタンク、

25 (i i i) ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を中間層とし、必要に応じて導電性材料を含んでいてもよい、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A')

を内層とする少なくとも3層構造のチューブ、ホース又はタンク、特に自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンク、

- (i v) ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を中間層とし、導電性材料を含まない、フッ素樹脂からなる層(C)を内層とし、導電性材料を含有する、フッ素樹脂からなる層(D)を最内層とする少なくとも4層構造のチューブ、ホース又はタンク、特に自動車燃料配管用若しくは薬液用チューブ、ホース又はタンク等を挙げることができる。

- 10 自動車燃料配管用若しくは薬液用チューブ又はホースにあつては、SAE J 2260に示される-40℃における自動車燃料用チューブの落球試験後に行うバースト試験のバースト圧力が、落球試験前の75%を超えるものであることが好ましい。

- 15 なお、上記(i)、(ii)、(iv)の態様においては、耐燃料性の観点から、燃料と接する層は、特に導電性材料を配合する場合には、そのMFRが低く抑えられていることが好ましく、例えば、297℃で測定した場合100g/10分以下、好ましくは40g/10分以下であつてよく、265℃で測定した場合50g/10分以下、好ましくは20g/10分以下であつてよい。

- 20 また、上記(i)～(iv)の態様において、取り付け性、衝撃吸収性等を目的としてポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)のみを、又は、全ての層を、蛇腹状若しくは渦巻き状等に加工してもよい。更に、例えば、コネクタ等の必要な部品を加工したり、曲げ加工によりL字、U字の形状としたりできる。

- ところで、本発明において、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する可塑剤を25 ポリアミド系樹脂組成物中に例えば、5～30重量%含有させてなる積層樹脂成形体は、薬液透過性に対して極めて意外な効果を発揮することが本発明者らによって観察されるに至った。一般に、積層体の薬液透過性は、以下の計算式によって計算上の予測値 $P_m$ を求めることができることが知られている。

$$1/P_m = \sum (\Phi_i / P_i)$$

式中、 $\Phi_i$ は、 $i$ 番目の層の積層体における体積分率であり、 $P_i$ は $i$ 番目の層単独の場合の透過係数である。 $P_i$ は、通常、所定条件下における薬液の透過率であり、従って、この値が大きい層は、薬液透過性の抑止に関して積層体に寄与する程度が小さいといえる。一般にナイロン単層チューブにおいては、

5 透過係数は当該ナイロン中の可塑剤の含有量が増加する程大きくなる、すなわち、ナイロン単層チューブにおける可塑剤の存在は薬液透過性の抑止に関して不利に作用する。例えば、擬似燃料Fuel CM15（トルエン／イソオクタン／メタノール＝17／17／6（体積比））に関する透過係数は、可塑剤含量が12重量%のナイロン単層チューブの場合に、645 g/day/m<sup>2</sup>程度の値（60℃）を

10 観測できるが、可塑剤を含有しないナイロン単層チューブの場合には497 g/day/m<sup>2</sup>程度の値（60℃）を観測する。一方、含フッ素エチレン性重合体についての値は一般には上記ナイロンの値の10分の1～100分の1程度の値であることが知られている。従って、積層体の透過係数を算出する上記式に基づけば、積層体の薬液透過性に対するナイロン層の寄与は、含フッ素エチ

15 レン性重合体よりも極めて小さく、ナイロン層への可塑剤の配合の影響も従って極めて小さいことが予測されるところである。

しかるに、この予想を裏切ることには、可塑剤を含有するナイロン層と含フッ素エチレン性重合体層とからなる積層体において、含フッ素エチレン性重合体層側に薬液を接触させた場合、ナイロン層に含有される可塑剤量が増加するに従い、

20 有意に積層体の透過係数が低下し、上記式による計算値を下回る透過係数を達成することを見いだすに至った。この予想外の結果が何故生じるのかについては必ずしも明らかではないが、薬液に含まれる成分と親和性の高い化合物、例えば、可塑剤を含有している樹脂層と、該化合物が薬液に溶出するのを防止することができる樹脂層の少なくとも2層からなる構造を有することが重要であると考えら

25 れる。

すなわち、本発明は、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも1種の官能基を有する可塑剤を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、前記層（I）に積層され、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）とを有する積層

樹脂成形体であって、層（I I）側に薬液を接触させた場合に、当該薬液に対する成形体の透過係数が、下記式に基づいて算出される計算透過係数 $P_m$ を下回る値を有する積層樹脂成形体でもある。

$$1/P_m = \sum (\Phi_i / P_i)$$

- 5 式中、 $\Phi_i$ は、積層樹脂成形体の $i$ 番目の層の成形体に対する体積分率である。  
 $P_i$ は、積層樹脂成形体の $i$ 番目の層を構成する樹脂層単独の場合の薬液に対する透過係数である。

- 本発明の方法においては、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、上記層（I）に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層（I I）とを有する  
10 積層樹脂成形体において、上記薬液と親和性が高くかつ上記層（I I）によって上記薬液中に溶出することを阻止される化合物を上記層（I）に配合することにより、積層樹脂成形体の薬液に対する透過性を容易かつ簡単に低減化することができる。

- 本発明の製造方法においては、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、  
15 上記層（I）に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層（I I）とを有する薬液低透過性の積層樹脂成形体を製造するにあたって、上記薬液と親和性が高くかつ上記層（I I）によって上記薬液中に溶出することを阻止される化合物を上記層（I）を構成するポリアミド系樹脂組成物に配合して積層する製造方法を採用することにより、薬液低透過性の積層樹脂成形体を簡便かつ確実に製造す  
20 ることができる。

薬液と親和性が高くかつ層（I I）によって上記薬液中に溶出することを阻止される化合物としては特に限定されないが、薬液としてアルコール含有薬液を用いる場合には、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を有する可塑剤が好ましい。

- 25 上記可塑剤としては水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を有する可塑剤であれば特に限定されず、本明細書中にすでに開示した可塑剤を好適に使用可能であるが、なかでも、スルホンアミド基を含有するものが好ましく、更に、芳香環に直接結合したスルホンアミド基を含有するものが好ましい。

上記可塑剤の配合量は、ポリアミド系樹脂組成物に対して好ましくは5～30重量%、より好ましくは8～25重量%である。5重量%未満であると薬液に対する透過係数が上記式に基づいて計算した計算透過係数 $P_m$ よりも小さくならない場合があり、40重量%を超えるとブリードアウトするおそれがある。

- 5 上記薬液低透過性の積層樹脂成形体は、極性溶剤として各種のものに適用できるが、アルコール含有薬液、特に低級アルコール含有薬液に好適に使用することができる。

- 10 上記ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）においては、ポリアミド系樹脂組成物としては特に限定されず、ポリアミド系樹脂組成物からなる層（A）において本明細書中で既に関示したポリアミド系樹脂組成物を好適に使用することができ、なかでも、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6／ポリエーテル共重合体、又は、ナイロン12／ポリエーテル共重合体のいずれかであることが好ましい。

- 15 また、含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）としては、可塑剤が薬液に抽出されるのを実質的に防ぐ層であれば特に限定されず、使用する可塑剤を考慮して適宜選択可能であるが、例えば、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層（B）として本明細書中で既に関示したフッ素樹脂組成物を好適に使用することができる。前記層（II）は導電性を有していてもよく、又層（II）の内側に層（II）と親和性のある樹脂層を設けることもできる。もちろん、この樹脂層は導電性を有していても良い。
- 20

- なお、本発明の多層成形品は、その最外層として保護、防汚、絶縁性、衝撃吸収性等を目的としたジャケット層を有していてもよい。上記ジャケット層は、例えば、樹脂、天然又は合成ゴム等を用いて、積層樹脂成形体と同時に共押出しされるか、又は、別工程で被覆して形成される。また、金属等で補強することも可能である。
- 25

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に合成例、実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、以下において、各種パラメータ

一の測定は以下のとおりに行った。

(1) アミン価の測定

ポリアミド系樹脂 1 g を m-クレゾール 50 ml に加熱溶解し、これを 1/1  
5 0 規定 p-トルエンスルホン酸水溶液を用いて、チモールブルーを指示薬とし滴  
定し、ポリアミド系樹脂 10<sup>6</sup> g に存在するアミノ基量を求めた。

(2) 酸価の測定

ポリアミド系樹脂 1 g をベンジルアルコール 50 ml に加熱溶解し、これを 1  
10 /30 規定水酸化ナトリウム/ベンジルアルコール溶液を用いて、フェノールフ  
タレインを指示薬として滴定し、ポリアミド系樹脂 10<sup>6</sup> g に存在するカルボキ  
シル基量を求めた。

(3) 相対粘度の測定

15 J I S K 6810 に準じて 98% 硫酸 100 ml にポリアミド系樹脂 1 g  
を溶解し、ウペローデ粘度管を用いて 25℃ で測定した。

(4) カーボネート基の個数の測定

得られた含フッ素エチレン性重合体の白色粉末又は溶融押出しペレットの切断  
20 片を室温にて圧縮成形し、厚さ 0.05~0.2 mm の均一なフィルムを作成し  
た。このフィルムの赤外吸収スペクトル分析によってカーボネート基 (—OC(=O)—)  
のカルボニル基に由来するピークが 1809 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_{C=O}$ ) の吸  
収波長に現れ、その  $\nu_{C=O}$  ピークの吸光度を測定した。下記式 (1) によって主  
鎖炭素数 10<sup>6</sup> 個当たりのカーボネート基の個数 (N) を算出した。

25 
$$N = 500AW / \epsilon d f \quad (1)$$

A : カーボネート基 (—OC(=O)—) の  $\nu_{C=O}$  ピークの吸光度

$\epsilon$  : カーボネート基 (—OC(=O)—) の  $\nu_{C=O}$  ピークのモル吸光度係数  
[1 · cm<sup>-1</sup> · mol<sup>-1</sup>]。モデル化合物から  $\epsilon = 170$  とした。

W : モノマー組成から計算される単量体の平均分子量

d : フィルムの密度 [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]

f : フィルムの厚さ [mm]

5   なお、赤外吸収スペクトル分析は、Perkin-Elmer FTIRスペクトロメーター1760X（パーキンエルマー社製）を用いて40回スキャンして行った。得られたIRスペクトルをPerkin-Elmer Spectrum for Windows Ver. 1.4Cにて自動でベースラインを判定させ $1809\text{ cm}^{-1}$ のピークの吸光度を測定した。また、フィルムの厚さはマイクロメーターにて測定した。

10   (5) カルボン酸フルオライド基の個数の測定

15   上記(4)と同様にして得られたフィルムの赤外スペクトル分析により、カルボン酸フルオライド基( $-\text{C}(=\text{O})\text{F}$ )のカルボニル基が帰属するピークが $1880\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ )の吸収波長に現れ、その $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークの吸光度を測定した。カルボン酸フルオライド基中の $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークのモル吸光度係数 [ $1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] をモデル化合物により $\epsilon = 600$ とした以外は、上記式(1)を用いて上述の(4)と同様にしてカルボン酸フルオライド基の個数を測定した。

(6) その他のカルボニル基の個数の測定

20   上記(4)と同様にして得られたフィルムの赤外スペクトル分析により、カルボン酸基等のその他のカルボニル基に由来する $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークの吸光度を測定した。そして $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ ピークのモル吸光度係数 [ $1 \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ] を $\epsilon = 530$ とした以外は、上記式(1)を用いて上述の(4)と同様にしてその他のカルボニル基の個数を測定した。

25   (7) 含フッ素エチレン性重合体の組成の測定

$^{19}\text{F}$ -NMR分析により測定した。

(8) 融点( $T_m$ )の測定

セイコー型DSC装置（セイコー電子社製）を用い、 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ の速度で

昇温したときの融解ピークを記録し、極大値に対応する温度を融点 ( $T_m$ ) とした。

(9) MFR (Mel t Flow Rate) の測定

- 5     メルトインデクサー (東洋精機製作所 (株) 社製) を用い、各種温度、5 k g 荷重下で直径 2 mm、長さ 8 mm のノズルから単位時間 (10 分間) に流出するポリマーの重量 (g) を測定した。

(10) 多層チューブ内外面の外観

- 10    得られたチューブを半円形に切断し、チューブの内面及び外面の表面を、目視 ~ 50 倍の実体顕微鏡を用いて観察し、表面の荒れ、発泡等の発生状況を以下の基準に従って判断した。

○ : 外観の不具合が全く見られない

△ : 全表面の 2 % 未満に何らかの不具合が発生している

- 15    × : 全表面の 2 % 以上に何らかの不具合が発生している

(11) 多層チューブの接着強度の測定

- 20    チューブから 1 cm 幅のテストピースを切り取り、テンシロン万能試験機にて、25 mm/min の速度で 180° 剥離試験を行い、伸び量-引っ張り強度グラフにおける極大 5 点平均を層間の接着強度として求めた。

(12) 表面抵抗値の測定

SAE J 2260 記載の方法に準じて測定した。

- 25    (13) 薬液接触後の接着力保持率の測定

多層チューブに擬似燃料 (Fuel CM15、トルエン/イソオクタン/メタノール = 17/17/6 (体積比)) を封入し、両端を完全に密栓した後、これを 60℃ に設定したオープン中で 168 時間保持した。そして、封入物を完全に取り去った後にチューブを十分に風乾し、接着強度を上述の (11) の方法で



測定した。そして、下式に従って薬液接触後の接着力保持率を求めた。

薬液接触後の接着力保持率 (%) = [風乾後の接着強度] / [擬似燃料を封入する前の接着強度]

5 (14) チューブの低温耐衝撃性の測定

SAE J2260記載の方法に準じて測定した。結果は、落球試験した後に行うバースト試験において、バースト試験のバースト圧力が、10個のうち幾つが落球試験前の75%以下となるかを個数で表した。従って、例えば、0/10の表記は、落球試験後もすべてが、バースト圧力は落球試験前の75%を超えるものであったことを示す。

(15) チューブの薬液透過係数の測定

40cmのチューブの一方の端部を密栓し、もう一方の端部より薬液を入れ、容量100mLのリザーバータンクを取り付けた。このチューブを恒温炉中で所定時間保管し、その重量変化より下記の式(II)から薬液透過係数を求めた。尚、SAE1737に従い、薬液総重量の1%以上が透過により失われた時点で新しい薬液と交換した。また、試験期間及び透過量が定常状態になったかどうかの判定はSAE1737に従った。

$$p = W / \pi d L \quad (II)$$

20 W : 重量変化 (g/day)

d : チューブ内径 (m)

L : チューブ長 (m)

p : 透過係数

25 合成例1 ポリアミド樹脂PA-A (ナイロン12) の合成

オートクレープにω-ラウロラクタム20kg、蒸留水1kgを仕込み、窒素置換後に昇温し、280℃に到達した後にこの温度で系内を3:2MPaに5時間保ち、その後に徐々に放圧した。この間、ω-ラウロラクタムの水への溶解、溶融を待つて攪拌を行った。そして、系が常圧に戻った後に、ステアリン酸10

0 g を添加し、窒素気流下、260℃で更に5時間撹拌を続け、その後に払出し、水冷後、ペレタイザーにて白色のペレット（ポリアミド樹脂PA-A）を得た。分析の結果、このペレットの融点は178℃、酸価は28当量/10<sup>6</sup>g、アミン価は6.8当量/10<sup>6</sup>g、相対粘度は3.0であった。

5

#### 合成例2 ポリアミド樹脂PA-B（ナイロン11）の合成

オートクレーブに粉末状の11-アミノウンデカン酸20kg、蒸留水5kg、30%リン酸水溶液100gを仕込み、窒素置換後に密閉状態で升温し、120℃で2時間保ち、その後更に升温して系内を220℃、0.4MPaに2時間保ち、その後徐々に放圧した。この間、11-アミノウンデカン酸の水への溶解、溶解を待つて撹拌を行った。そして、系が常圧に戻った後に、ステアリン酸110gを添加し、窒素気流下、265℃で更に4時間撹拌を続け、その後に払出し、水冷後、ペレタイザーにて白色のペレット（ポリアミド樹脂PA-B）を得た。分析の結果、このペレットの融点は186℃、酸価は33当量/10<sup>6</sup>g、アミン価は8.4当量/10<sup>6</sup>g、相対粘度は2.9であった。

15

#### 合成例3 ポリアミド系樹脂組成物PA-Cの合成

ポリアミド樹脂PA-AとN-エチルトルエンスルホンアミドとを重量比95/5の割合でドライブレンド（スルホンアミド基含有量はアミド基に対して5.2当量%）して、これを2軸押出し機（池貝鉄工所製、PCM-45）を用いて、シリンダ温度260℃、吐出量350g/分で押出し、水冷後、ペレタイザーにて白色のペレット（ポリアミド系樹脂組成物PA-C）を得た。アミド基に対する官能基含有量（%）を表1に示した。

20

#### 25 合成例4～10 ポリアミド系樹脂組成物PA-D～PA-Jの合成

表1の組成によること以外は合成例3と同様にしてポリアミド系樹脂組成物PA-D～PA-Jを得た。アミド基に対する官能基含有量（%）をそれぞれ表1に示した。

表 1

	ポリアミド系 樹脂組成物	樹脂組成 (wt%)		アミド基に対する 官能基含有量 (当量%)
		ポリアミド樹脂	添加剤	
合成例 3	PA-C	PA-A (95)	N-エチルトルエンスルホンアミド (5)	5.2
合成例 4	PA-D	PA-A (99)	p-ヒドロキシ安息香酸-2- エチルヘキシル (1)	1.6
合成例 5	PA-E	PA-A (90)	変性オレフィン樹脂 <sup>(*)</sup> (10)	6.5
合成例 6	PA-F	PA-A (94)	ビスフェノールA (5)	9.2
合成例 7	PA-G	PA-A (85)	着色剤(カーボンブラック) (1) N-ブチルベンゼンスルホンアミド (15)	17
合成例 8	PA-H	PA-A (99.5)	数平均分子量 8000 の ポリテトラメチレングリコール (0.5)	0.033
合成例 9	PA-I	PA-B (70)	N-ブチルベンゼンスルホンアミド (30)	39
合成例 10	PA-J	PA-B (50)	変性オレフィン樹脂 <sup>(*)</sup> (10) N-ブチルベンゼンスルホンアミド (40)	84

(\*) エチレン/メチルアクリレート=90/10 (wt%) 共重合体

## 合成例 11~13. ポリアミド系樹脂組成物 PA-K~PA-M の合成

表 2 の組成によること以外は合成例 3 と同様にしてポリアミド系樹脂組成物 PA-K~PA-M を得た。

表 2

	ポリアミド系 樹脂組成物	樹脂組成 (wt%)	
		ポリアミド樹脂	添加剤
合成例 11	PA-K	PA-A (95)	N-ブチルベンゼンスルホンアミド (5)
合成例 12	PA-L	PA-A (88)	N-ブチルベンゼンスルホンアミド (12)
合成例 13	PA-M	PA-A (80)	N-ブチルベンゼンスルホンアミド (20)

#### 合成例 14 含フッ素エチレン性重合体 F-A の合成

- オートクレーブに蒸留水 380 L を投入し、十分に窒素置換を行った後、1-フルオロ-1, 1-ジクロロエタン 75 kg、ヘキサフルオロプロピレン 155 kg、パーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) 0.5 kg を仕込み、系内を 35℃、攪拌速度 200 rpm に保った。その後、テトラフルオロエチレンを 0.7 MPa まで圧入し、更に引き続いてエチレンを 1.0 MPa まで圧入し、その後にジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート 2.4 kg を投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/ヘキサフルオロプロピレン=40.5/44.5/15.0 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.0 MPa に保った。そして、パーフルオロ (1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン) についても合計量 1.5 kg を連続して仕込み、20 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して 200 kg の粉末 (含フッ素エチレン性重合体 F-A) を得た。このものの分析結果を表 3 に示した。

#### 合成例 15～16 含フッ素エチレン性重合体 F-B～F-C の合成

- 合成例 14 と同様にして、表 3 に示した配合で含フッ素エチレン性重合体 F-B～F-C をそれぞれ得た。これらの分析結果を表 3 に示した。

#### 合成例 17 含フッ素エチレン性重合体 F-D

オートクレーブに蒸留水 400 L を投入し、十分に窒素置換を行った後、パー

フルオロシクロブタン 320 kg、ヘキサフルオロプロピレン 80 kg、テトラフルオロエチレン 19 kg、フッ化ビニリデン 6 kg を仕込み、系内を 35℃、攪拌速度 180 rpm に保った。その後、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート 5 kg を投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/フッ化ビニリデン/ヘキサフルオロプロピレン = 50/40/10 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を一定に保った。30 時間、攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して 200 kg の粉末（含フッ素エチレン性重合体 F-D）を得た。このものの分析結果を表 3 に示した。

10

#### 合成例 18 含フッ素エチレン性重合体 F-E の合成

オートクレーブに蒸留水 400 L を投入し、十分に窒素置換を行った後、1-フルオロ-1, 1-ジクロロエタン 75 kg、ヘキサフルオロプロピレン 190 kg、パーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン） 1.5 kg を仕込み、系内を 35℃、攪拌速度 200 rpm に保った。その後、テトラフルオロエチレンを 0.7 MPa まで圧入し、更に引き続いてエチレンを 1.0 MPa まで圧入し、その後、ジ-n-プロピルパーオキシジカーボネート 2.6 kg を投入して重合を開始した。重合の進行と共に系内圧力が低下するので、テトラフルオロエチレン/エチレン/ヘキサフルオロプロピレン = 40.5/42.5/17.0 モル% の混合ガスを連続して供給し、系内圧力を 1.0 MPa に保って 30 時間攪拌を継続した。そして、放圧して大気圧に戻した後、反応生成物を水洗、乾燥して 172 kg の粉末を得た。次に、得られた粉末を単軸押出し機（田辺プラクティス機械社製、VS50-24）を用いてシリンダ温度 320℃ で押出してペレット（含フッ素エチレン重合体 F-E）を得た。このものの分析結果を表 3 に示した。

15

20

25

#### 合成例 19 含フッ素エチレン性重合体 F-F の合成

合成例 16 で得られた含フッ素エチレン性重合体 F-C の粉末に導電性材料（アセチレンブラック）を重量比 90/10 の割合でドライブレンドし、これを 2

軸押出し機（池貝鉄工所製、PCM-45）を用いてシリンダ温度250℃で熔融混練した。得られたペレット（含フッ素エチレン性重合体F-F）の分析結果を表3に示した。

#### 5 合成例20 含フッ素エチレン性重合体F-Gの合成

合成例15で得られた含フッ素エチレン性重合体F-Bと導電性材料（アセチレンブラック）を重量比85/15の割合でドライブレンドし、シリンダ温度245℃とする以外は合成例16と同様にして熔融混練した。得られたペレット（含フッ素エチレン性重合体F-G）の分析結果を表3に示した。

10

#### 合成例21 含フッ素エチレン性重合体F-Hの合成

合成例15で得られた含フッ素エチレン性重合体F-Bの粉末9.5kg、28%アンモニア水700g及び蒸留水10Lをオートクレーブに仕込み、攪拌しながら系を加熱し、80℃に保って7時間攪拌を継続した。そして、内容物を水洗、乾燥処理して粉末9.2kgを得た。このような処理を施すことによって、該樹脂中に含有されている活性な官能基（カーボネート基とカルボン酸フルオリド基）を化学的にも熱的にも安定なアミド基に変化させた。なお、この変換が定量的に進んだことは赤外スペクトル分析により確認した。処理後の樹脂の分析結果を表3に示した。なお、表3中、TFEはテトラフルオロエチレンを、Etはエチレンを、HFPはヘキサフルオロプロピレンを、VdFはフッ化ビニリデンを、HF-Peはパーフルオロ（1, 1, 5-トリハイドロ-1-ペンテン）を、それぞれ表す。尚、合成例14～20で得られた含フッ素エチレン性重合体（F-A～F-G）に存在が確認されたカルボニル基は、カーボネート基及びカルボン酸フルオリド基のみであった。

25

#### 合成例22 含フッ素エチレン性重合体F-Lの合成

合成例14と同様にして、表3に示した配合で含フッ素エチレン性重合体F-Lを得た。この分析結果を表3に示した。

表 3

	含フッ素 エチレン 性重合体	モノマー組成 (モル%)						主鎖炭素数 10 <sup>6</sup> 個に対する存在量 (個)		融点 (°C)	MPR (g/10分) (測定温度) (°C)
		TPE	Et	HFP	VdF	HF-Pe	カーボネート基	カルボン酸 フルオライド基			
合成例 14	F-A	40.8	44.8	13.9	—	0.5	300	3	162.5	2.6 (230)	
合成例 15	F-B	46.2	43.8	9.5	—	0.5	255	5	194.3	8.9 (230)	
合成例 16	F-C	47.1	44.1	8.3	—	0.5	189	7	207.4	8.3 (230)	
合成例 17	F-D	51.3	—	9.8	38.9	—	311	3	169.2	13.8 (230)	
合成例 18	F-E	40.5	45.0	14.0	—	0.5	67	67	170.2	11.3 (230)	
合成例 19	F-F	47.1	44.1	8.3	—	0.5	102	25	208.8	9.8 (297)	
合成例 20	F-G	46.1	43.8	9.6	—	0.5	76	38	196.1	8.5 (297)	
合成例 21	F-H	46.1	43.8	9.6	—	0.5	検出されず	検出されず	193.5	9.8 (230)	
合成例 22	F-L	54.1	42.9	—	—	3.0	55	12	252.1	19.8 (297)	

## 実施例 1

マルチマニホールドダイを装着した 3 種 3 層のチューブ押出し装置を用いて、チューブの外層がポリアミド系樹脂 P A - C、中間層が含フッ素エチレン性重合体 F - A、内層が導電性を有するフッ素樹脂 F - J（市販の導電性 E T F E（導電性カーボンブラックを配合したネオフロン（登録商標）E T F E E P - 6 1 0 A S、ダイキン工業株式会社製）となるよう、中間層及び内層用の押出し機に含フッ素エチレン性重合体 F - A と F - J とを供給して外径 8 mm、内径 6 mm のチューブを連続して成形した。成形条件及び得られたチューブの評価結果を表 4 に示した。

## 実施例 2 ～ 1 3 及び比較例 1 ～ 4

表 4（実施例 2 ～ 1 3）及び表 5（比較例 1 ～ 4）に示した重合体及び成形条件を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして多層チューブを成形した。成形条件及び得られたチューブの評価結果を表 4（実施例 1 ～ 1 3）及び表 5（比較例 1 ～ 4）に示した。更に、実施例 1 0 については、得られたチューブを 1 7 0 ° C で 3 0 分間熱処理した後、改めて接着強度を測定した結果、接着強度が 3 2 . 1 N / c m から 3 4 . 0 N / c m に向上した。



表 4

実施例												
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
外層の樹脂	PA-C	PA-D	PA-E	PA-F	PA-G	PA-C	PA-I	PA-G	PA-G	PA-G	PA-C	PA-C
中間層の樹脂	F-A	F-A	F-A	F-A	F-A	F-C	F-C	F-B	F-B	F-B	F-B	F-L
内層の樹脂	F-J	F-J	F-J	F-J	F-J	F-J	F-J	F-I	F-G	F-B	F-J	F-L
シリング温度 (°C)	245	245	245	245	240	245	240	245	245	245	245	245
外層	265	265	265	265	265	275	275	275	275	265	266	290
中間層	330	330	330	330	330	330	330	300	275	330	330	330
内層	260	260	260	260	260	260	260	260	280	260	260	260
ダイ温度(°C)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	18.0	8.0	8.0	8.0
チューブ引取速度 (m/分)	0.76	0.75	0.75	0.74	0.75	0.75	0.76	0.75	0.75	0.76	0.76	0.75
各層の厚み (mm)	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.09	0.10	0.10	0.10	0.15
内層	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.15	0.16	0.15	0.15	0.30	0.15	0.15
チューブ内外面の外観	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
接着強度(N/cm)	34	35.8	33.2	31.8	29.8	32.1	27.5	28.7	28.1	32.1	34.1	35.2
薬剤封入後の接着力保持率 (%)	65.5	60.1	70.5	68.8	65.4	70.2	92.1	93.5	88.1	93.1	63.1	69.3
表面抵抗値(MΩ/□)	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	—	0.10	—	0.05	—

表 5

		比較例			
		1	2	3	4
外層の樹脂		PA-A	PA-B	PA-H	PA-J
中間層の樹脂		F-A	F-A	F-A	F-A
内層の樹脂		F-J	F-J	F-J	F-J
シリンダ温度 (°C)	外層	245	250	245	245
	中間層	265	265	265	265
	内層	330	330	330	330
ダイ温度(°C)		260	260	260	260
チューブ引取速度 (m/分)		8.0	8.0	8.0	8.0
各層の厚み (mm)	外層	0.75	0.75	0.76	0.75
	中間層	0.10	0.09	0.10	0.10
	内層	0.15	0.15	0.14	0.15
チューブ内外面の外観		○	○	○	○
接着強度(N/cm)		36.5	37.2	35.5	13.4
薬液接触後の接着力保持率 (%)		31.2	35.6	35.1	53.1
表面抵抗値(MΩ/□)		0.05	0.05	0.05	0.05

このうち、比較例 1～4 については、使用したポリアミド系樹脂中に水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基の含有量が少ないので、薬液接触後の接着力保持率が低く、ポリアミド系樹脂組成物/含フッ素エチレン性重合体間の層間接着が著しく低下した。比較例 1 及び 2 は初期接着力は高いが薬液接触後の接着力は大きく低下した。比較例 3 については、ポリアミド系樹脂組成物 PA-H にはエーテル基がアミド基に対して 1.4 当量%存在するが、上記の 4 種の官能基のうちでは水酸基のみが含有され、しかもこの含有量が充分でないため、薬液接触後の層間接着力が著しく低下した。一方、比較例 4 については、使用したポリアミド系樹脂組成物中に可塑剤が多く含有していたので、薬液接触後にチューブの外層表面に可塑剤由来と思われる白粉が多量に認められた。しかも、初期接着力が充分には発現されず、保持率も低く、従って薬液接触後の接着力は極めて低い。これに対して、実施例 1～11 は、初期接着力及び薬液接触後の接着力いずれも充分高く、接触後でも 20 N/cm 以上を維持した。特に、実施例 5、7～10 は、芳香環に結合するスルホンアミド基を十分に有し、保持率

は極めて良好であった。実施例 9 は、チューブ引取速度を上げても良好なものが得られた。なお、含フッ素エチレン性重合体 F-I は市販の ETFE (ネオフロン (登録商標) ETFE EP-610、ダイキン工業株式会社製) であり、F-J は市販の導電性 ETFE (導電性カーボンブラックを配合したネオフロン (登録商標) ETFE EP-610AS、ダイキン工業株式会社製) である。

#### 実施例 14～18 及び比較例 5～6

マルチマニホールドダイを装着した 2 種 2 層 (実施例 14～17、比較例 5～6)、又は、4 種 4 層 (実施例 18) のチューブ押出し装置を用いて外径 8 mm、内径 6 mm の多層チューブを成形した。成形条件及び得られたチューブの評価結果を表 6 に示した。

15

20

25

表 6

	実施例					比較例	
	14	15	16	17	18	5	6
外層の樹脂	PA-C	PA-C	PA-C	PA-C	PA-G	PA-C	PA-C
中間層の樹脂	F-B	F-D	F-F	F-G	F-B	F-H	F-H
内層の樹脂	—	—	—	—	F-I	—	—
最内層の樹脂	—	—	—	—	F-J	—	—
シリング温度 (°C)	外層	245	245	245	245	245	245
	中間層	275	250	275	280	280	350
	内層	—	—	—	300	—	—
	最内層	—	—	—	325	—	—
ダイ温度(°C)	260	260	260	260	250	260	260
チューブ引取速度 (m/分)	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0	8.0
各層の厚み (mm)	外層	0.71	0.69	0.69	0.75	0.70	0.70
	中間層	0.30	0.31	0.30	0.10	0.30	0.30
	外層	—	—	—	0.10	—	—
	最外層	—	—	—	0.05	—	—
チューブ内外面の外観	○	○	○	○	○	○	×
接着強度(N/cm)	33.1	29.5	29.5	29.6	33.5	12.5	(*)
溶剤接触後の接着力保持率 (%)	75.1	71.1	71.1	72.3	90.1	30	測定せず
表面抵抗値(Ω/□)	—	—	0.08	0.01	0.10	—	—

(\*) 層間が手で簡単に剥離できる

実施例 14～17 はいずれも薬液接触後の接着力が充分大きく、ポリアミド系樹脂組成物と含フッ素エチレン性重合体層の接着力が顕著に改善されたことが判った。実施例 18 から、多層成形体全体としての接着強度も充分であることが判った。一方、比較例 5～6 については、使用した含フッ素エチレン性重合体がアミド基以外のカルボニル基を有さないために、これとポリアミド系樹脂組成物から形成される層との層間接着力が充分ではなかった。また、比較例 6 で成形温度を

上げてみたが、発泡等による外観不良を起こし、層間の接着力は却って低下した。

#### 実施例 19 及び比較例 7 多層ブロー円筒の成形

ダイ径 12 mm、コア径 8.5 mm のダイを備えた 2 種 2 層の多層ブロー装置を用い、直径 40 mm、高さ 300 mm の円筒状の成形品を得た。成形条件及び得られた成形品の評価結果を表 7 に示した。なお、接着強度は、円筒側面長手方向で測定した。

表 7

		実施例	比較例
		19	7
外層の樹脂		PA-C	PA-A
内層の樹脂		F-B	F-B
ダイ温度(℃)		260	260
シリンダ温度 (℃)	外層	250	250
	内層	275	275
各層の厚み (mm)	外層	0.72	0.71
	内層	0.30	0.30
チューブ内外面の外観		○	○
接着強度(N/cm)		24.5	25.8
薬剤接触後の接着力保持率 (%)		70.5	30.2

#### 実施例 20～23 及び参考例 1～4

表 8 に記載したそれぞれの多層チューブについて、低温耐衝撃性を、 $-40^{\circ}\text{C}$  において SAE J 2260 記載の方法に準じて測定した。パースト圧力が落球試験前の 75% 以下となるものの個数を示した結果を表 8 に示した。なお、表中、F-K は市販の多層チューブ用接着材（ネオフロン（登録商標）ETFE E A-LR43（ETFE とナイロン 12 とのブレンド物）、ダイキン工業株式会社製）である。

表 8

	実施例				参考例			
	20	21	22	23	1	2	3	4
外層の樹脂	PA-C	PA-G	PA-C	PA-G	PA-A	PA-A	PA-C	PA-G
中間層の樹脂	F-A	F-A	P-B	P-B	F-A	P-K	F-K	P-K
内層の樹脂	F-J	F-J	-	F-I	F-J	F-J	F-J	F-J
最内層の樹脂	-	-	-	F-J	-	-	-	-
外層	0.76	0.75	0.71	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
中間層	0.10	0.10	0.30	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10
内層	0.15	0.15	-	0.10	0.15	0.15	0.15	0.15
最内層	-	-	-	0.05	-	-	-	-
低温耐衝撃性	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	0/10	5/10	10/10

参考例 2～4 に示すように、ポリアミド系樹脂組成物中の可塑剤配合量が多くなるに従い、低温耐衝撃性は一般に低下する傾向がある。しかし、本発明の特定のポリアミド系樹脂組成物と含フッ素エチレン性重合体の組み合わせにより、可塑剤含有量が多い場合であっても、低温耐衝撃性は悪化しないということが分

かった。

#### 実施例 24～32 及び比較例 8～10

表 9 (実施例 24～32) 及び表 10 (比較例 8～10) に示した重合体及び  
5 成形条件を用いたこと以外は実施例 1 と同様にして多層チューブを成形した。そ  
れぞれの単層チューブについて、Fuel CM15 (トルエン/イソオクタン  
/メタノール=17/17/6 (体積比))、Fuel CE10 (トルエン/  
イソオクタン/エタノール=9/9/2 (体積比)) 又は Fuel C (トルエン  
10 /イソオクタン=1/1 (体積比)) の 60℃での透過係数を測定した。各チュ  
ープの評価結果を表 9 及び表 10 に示した。なお、表中の透過係数の計算値  $P_m$   
は、同条件下で測定した各構成層単独の透過係数の値  $P_i$  と、各構成層の積層体  
における体積分率  $\Phi_i$  とを、式:  $1/P_m = \sum (\Phi_i / P_i)$  に導入することによ  
り算出した。

#### 15 実施例 33～40

表 11 (実施例 33～40) に示した重合体及び成形条件を用い、単層用チュ  
ープ押出し装置を用いて外径 8 mm、内径 6 mm のチューブを成形した。それぞ  
れの単層チューブについて、実施例 24～32 と同様に、透過係数を測定した。  
各チューブの評価結果を表 11 に示した。

20

25

表 9

実施例												
	24	25	26	27	28	29	30	31	32			
外層の樹脂	PA-K	PA-L	PA-M	PA-K	PA-L	PA-M	PA-K	PA-L	PA-M			
中間層の樹脂	F-A			PA-K	PA-L	PA-M	PA-K	PA-L	PA-M			
内層の樹脂	F-J			F-B			F-C					
シリンダ温度 (°C)	245			245			245			使用せず		
外層	245			245			245					
中間層	285			285			285			285		
内層	330			330			330			使用せず		
ダイ温度 (°C)	280			280			280			280		
チューブ引取速度 (m/分)	8			8			8			8		
各層の厚み (mm)	0.75			0.75			0.75			0.75		
外層	0.75			0.75			0.75			0.75		
中間層	0.1			0.1			0.1			0.25		
内層	0.15			0.15			0.15			使用せず		
透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	50	40	30	35	25	20	40	30	25			
透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	58	58	59	48	49	49	52	53	53			
透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	25	20	15	20	10	7	25	12	10			
透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	27	28	28	22	23	23	30	30	31			
透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	11	10	10	5	5	5	7	7	6			
透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	8	8	8	4	4	4	6	6	6			



表 10

		比較例		
		8	9	10
外層の樹脂		PA-A	PA-A	PA-A
中間層の樹脂		F-A	F-B	F-G
内層の樹脂		F-J	F-J	使用せず
シリンダ温度 (°C)	外層	245	245	245
	中間層	265	265	265
	内層	330	330	使用せず
ダイ温度(°C)		280	280	280
チューブ引取速度 (m/分)		8	8	8
各層の厚み (mm)	外層	0.75	0.75	0.75
	中間層	0.1	0.1	0.25
	内層	0.15	0.15	使用せず
C M 15	透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	70	50	55
	透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	57	48	52
C E 10	透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	40	25	30
	透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	26	22	29
C	透過係数実測値 (g/m <sup>2</sup> /day)	9	5	6
	透過係数計算値 (g/m <sup>2</sup> /day)	8	4	6

表 1 1

	実施例							
	33	34	35	36	37	38	39	40
樹脂	F-A	F-B	F-G	F-J	PA-A	PA-K	PA-L	PA-M
シリンダ温度(°C)	245	265	265	320	245	245	245	245
ダイ温度(°C)	245	265	265	280	245	245	245	245
チューブ引取速度(m/min)	2	2	2	2	10	10	10	10
厚み(mm)	1	1	1	1	1	1	1	1
CM15 透過係数(g/m <sup>2</sup> /day)	33	15	14	12	500	560	645	750
CE10 透過係数(g/m <sup>2</sup> /day)	19	8	9	6	140	170	200	230
C 透過係数(g/m <sup>2</sup> /day)	11	4	5	3	12	14	16	19

各実施例と比較例から、外層を構成するポリアミド系樹脂組成物の可塑剤含有が、多層チューブ全体の薬液透過性の抑止につながっていることが分かる。しかも可塑剤の含有量が増加するほど、大幅に薬液透過性が抑止される。特に、薬液が低級アルコールを含有する場合に、その効果が大きい。

## 産業上の利用の可能性

本発明は、上述の構成よりなるので、多層樹脂成形体の層間接着力、特に、ポリアミド系樹脂組成物と含フッ素エチレン性重合体層間の接着力を薬液接触後にも良好に維持することができる。しかも、含フッ素エチレン性重合体として特定の重合体を使用することにより、たとえ、内層にフッ素樹脂を使用しても、多層樹脂成形体全体の接着強度を薬液接触環境下でも良好に維持することができる。

従って、外層にポリアミド系樹脂組成物を設けることでチューブ等の成形品に優れた機械特性、及び、熱や各種化学物質等の外的環境に対する高度な耐性を付与することができ、最内層にフッ素樹脂層を設けることで成形品の溶剤・燃料等の

10. 透過性を著しく抑えられることができ、しかも、層間接着力の保持率を向上させた優れた成形品を共押出し成形で製造することができ、工業上極めて有利である。

## 請求の範囲

1. ポリアミド系樹脂組成物からなる層 (A) と、前記層 (A) と積層されているカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層 (B) とを有する積層樹脂成形体であって、前記ポリアミド系樹脂組成物は、アミド基以外に、  
5 水酸基、カルボキシ基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計 0.05～80 当量%含有するものであることを特徴とする積層樹脂成形体。
- 10 2. ポリアミド系樹脂組成物は、水酸基、カルボキシ基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計 1～70 当量%含有するものである請求の範囲 1 記載の積層樹脂成形体。
- 15 3. ポリアミド系樹脂組成物は、水酸基、カルボキシ基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計 1～50 当量%含有するものである請求の範囲 2 項記載の積層樹脂成形体。
- 20 4. ポリアミド系樹脂組成物は、水酸基、カルボキシ基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する可塑剤をポリアミド系樹脂組成物全量に対して 5～30 重量%含有してなるものである請求の範囲 1～3 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。
- 25 5. ポリアミド系樹脂組成物は、アミド基以外に少なくともスルホンアミド基を含有するものである請求の範囲 1～4 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。
6. スルホンアミド基は、芳香環に直接結合したスルホンアミド基である請求の範囲 5 項記載の積層樹脂成形体。

7. ポリアミド系樹脂組成物は、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、  
ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン  
66/12及びナイロン6/ポリエステル共重合体、ナイロン6/ポリエーテル  
共重合体、ナイロン12/ポリエステル共重合体、ナイロン12/ポリエーテル  
5 共重合体、及び、これらのブレンド物からなる群から選択された少なくとも1種  
を含むものである請求の範囲1～6項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

8. ポリアミド系樹脂組成物の主成分は、ナイロン11、ナイロン12、ナイ  
ロン610、ナイロン612、ナイロン6/ポリエーテル共重合体、又は、ナイ  
10 ロン12/ポリエーテル共重合体のいずれかである請求の範囲7項に記載の積層樹  
脂成形体。

9. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体のカルボニル基の含有量  
が、主鎖炭素数 $1 \times 10^8$ 個に対して合計3～1000個である請求の範囲1～  
15 8項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

10. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体のカルボニル基は、パー  
オキサイドに由来するものである請求の範囲1～9項のいずれか1項に記載の  
積層樹脂成形体。

20

11. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)は、  
カーボネート基及び/又はカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重  
合体を溶融押出ししてなるものである請求の範囲1～10項のいずれか1項に記  
載の積層樹脂成形体。

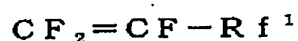
25

12. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)は、  
カーボネート基、カルボン酸ハライド基及びカルボン酸基からなる群から選択さ  
れる少なくとも1種のカルボニル基を、主鎖炭素数 $1 \times 10^8$ 個に対して合計3  
～1000個有する含フッ素エチレン性重合体からなるものである請求の範囲1

～10項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

13. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、テトラフルオロエチレン及びエチレンを重合してなるものである請求の範囲1～12項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

14. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、テトラフルオロエチレン及び一般式



10 [式中、 $Rf^1$ は、 $CF_3$ 又は $ORf^2$  ( $Rf^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す)を表す]で表される化合物を重合してなるものである請求の範囲1～12項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

15 15. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、下記a、b及びcを重合してなる共重合体である請求の範囲1～12項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

a. テトラフルオロエチレン20～90モル%

b. エチレン10～80モル%

20 c. 一般式



[式中、 $Rf^1$ は、 $CF_3$ 又は $ORf^2$  ( $Rf^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す)を表す]で表される化合物1～70モル%

25 16. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、下記d、e及びfを重合してなる共重合体である請求の範囲1～12項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

d. フッ化ビニリデン15～60モル%

e. テトラフルオロエチレン35～80モル%

f. ヘキサフルオロプロピレン 5 ～ 30 モル%.

17. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、融点が 160 ～ 270℃ のものである請求の範囲 1 ～ 16 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。

18. 前記層 (B) は、導電性である請求の範囲 1 ～ 17 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。

19. 前記層 (A) と前記層 (B) との層間初期接着力は、20 N/cm 以上である請求の範囲 1 ～ 18 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。

20. 前記層 (A) と前記層 (B) とのトルエン/イソオクタン/メタノール = 17/17/6 (体積比) からなる擬似燃料接触後における層間接着力保持率は、40% 以上である請求の範囲 19 項に記載の積層樹脂成形体。

21. 前記層 (B) は、厚さ 0.5 mm 未満のものである請求の範囲 1 ～ 20 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。

22. 前記層 (B) は更に、導電性材料を含んでもよい、フッ素樹脂からなる層 (C) と積層されている請求の範囲 1 ～ 21 項のいずれか 1 項に記載の積層樹脂成形体。

23. 導電性材料を含まない、フッ素樹脂からなる層 (C) は更に、導電性材料を含有する、フッ素樹脂からなる層 (D) と積層されている請求の範囲 22 項に記載の積層樹脂成形体。

24. 前記層 (B) の厚みが、これに積層されている前記層 (C) の厚み、又は、前記層 (C) に前記層 (D) が更に積層されている場合には前記層 (C) と

層 (D) との合計厚み、の 1.5 倍未満である請求の範囲 22 又は 23 項記載の積層樹脂成形体。

25. 水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される少なくとも 1 種の官能基を有する可塑剤を含有するポリアミド系樹脂組成物からなる層 (I) と、前記層 (I) に積層され、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層 (II) とを有する積層樹脂成形体であって、

10 層 (II) 側に薬液を接触させた場合に、当該薬液に対する成形体の透過係数が、下記式に基づいて算出される計算透過係数  $P_m$  を下回る値を有する積層樹脂成形体。

$$1/P_m = \sum (\Phi_i / P_i)$$

(式中、 $\Phi_i$  は、積層樹脂成形体の  $i$  番目の層の成形体に対する体積分率である。  
15  $P_i$  は、積層樹脂成形体の  $i$  番目の層を構成する樹脂層単独の場合の薬液に対する透過係数である。)

26. 可塑剤をポリアミド系樹脂組成物に対して 5～30 重量%含有する請求の範囲 25 項記載の積層樹脂成形体。

20 27. 可塑剤をポリアミド系樹脂組成物に対して 8～25 重量%含有する請求の範囲 26 項記載の積層樹脂成形体。

28. 可塑剤は、スルホンアミド基を含有するものである請求の範囲 25～27 項記載の積層樹脂成形体。

25

29. 可塑剤は、芳香環に直接結合したスルホンアミド基を含有するものである請求の範囲 28 項記載の積層樹脂成形体。

30. ポリアミド系樹脂組成物は、ナイロン 6、ナイロン 66、ナイロン 11、



ナイロン12、ナイロン610、ナイロン612、ナイロン6/66、ナイロン66/12及びナイロン6/ポリエステル共重合体、ナイロン6/ポリエーテル共重合体、ナイロン12/ポリエステル共重合体、ナイロン12/ポリエーテル共重合体、及び、これらのブレンド物からなる群から選択された少なくとも1種を含むものである請求の範囲25～29項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

31. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、カーボネート基及び/又はカルボン酸ハライド基を有する含フッ素エチレン性重合体である請求の範囲25～30のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

32. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、テトラフルオロエチレン及びエチレンを重合してなるものである請求の範囲25～31項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

33. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、テトラフルオロエチレン及び一般式



[式中、 $Rf^1$ は、 $CF_3$ 又は $ORf^2$  ( $Rf^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す)を表す]で表される化合物を重合してなるものである請求の範囲25～30項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

34. カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体は、少なくとも、下記a、b及びcを重合してなる共重合体である請求の範囲25～30項のいずれか1項に記載の積層樹脂成形体。

a. テトラフルオロエチレン20～90モル%

b. エチレン10～80モル%

c. 一般式



〔式中、 $Rf^1$ は、 $CF_3$ 又は $ORf^2$  ( $Rf^2$ は炭素数1～5のパーフルオロアルキル基を表す)を表す〕で表される化合物1～7.0モル%

5 35. 請求の範囲1～34項のいずれか1項に記載された積層樹脂成形体からなることを特徴とする多層成形品。

36. 多層成形品は、フィルム、ホース、チューブ、ボトル及びタンクからなる群から選択された成形品である請求の範囲35項記載の多層成形品。

10

37. 多層成形品は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を内層とする少なくとも2層構造の自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンクである請求の範囲36項記載の多層成形品。

15

38. 多層成形品は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を中間層とし、導電性材料を含んでいてもよい、フッ素樹脂からなる層(C)を内層とする少なくとも3層構造の自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンクである請求の範囲36項記載の多層成形品。

20

39. 多層成形品は、ポリアミド系樹脂組成物からなる層(A)を外層とし、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体からなる層(B)を中間層とし、導電性材料を含まない、フッ素樹脂からなる層(C)を内層とし、導電性材料を含有する、フッ素樹脂からなる層(D)を最内層とする少なくとも4層構造の自動車燃料配管用チューブ、ホース又はタンクである請求の範囲36項記載の多層成形品。

25

40. SAE J2260に示される-40℃における自動車燃料用チューブ

の落球試験後に行うバースト試験のバースト圧力が、落球試験前の75%を超えるものである請求の範囲37~39項のいずれか1項に記載の多層成形品。

41. ポリアミド系樹脂組成物を溶融押出ししてなる層(A)と、カルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなり前記層(A)と積層されている層(B)とを有する薬液用積層樹脂成形体であって、前記層(A)は、アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計1~50当量%含有するポリアミド系樹脂組成物を溶融押出ししてなるものであり、前記層(B)は、カーボネート基及び／又はカルボン酸ハライド基を、主鎖炭素数 $1 \times 10^6$ 個に対して合計3~1000個有し、かつ、融点が $160 \sim 270^\circ\text{C}$ のカルボニル基を有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなるものであることを特徴とする薬液用積層樹脂成形体。

42. アミド基以外に、水酸基、カルボキシル基、エステル基及びスルホンアミド基からなる群から選択される官能基を、アミド基に対して合計0.05~80当量%含有するポリアミド系樹脂を溶融押出ししてなる層(A)と、カルボニル基を主鎖炭素数 $1 \times 10^6$ 個に対して合計3~1000個有する含フッ素エチレン性重合体を溶融押出ししてなり前記層(A)と積層されている層(B)とを有する少なくとも2層構造の多層成形品の製造方法であって、前記層(A)及び前記層(B)を有する樹脂積層体を溶融押出しし、多層成形体を形成した後、形成された前記多層成形体を、該成形体を構成する樹脂の融点のうち最も低い融点未満の温度で0.01~10時間熱処理して多層成形品を得ることを特徴とする多層成形品の製造方法。

43. ポリアミド系樹脂組成物からなる層(I)と、前記層(I)に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層(II)とを有する積層樹脂成形体の薬液に対する透過性低減化方法であって、前記薬液と親和性が高くかつ前記層(I)によって前記薬液中に溶出することを阻止される化合物を前記層(I)に配

合することを特徴とする、積層樹脂成形体の薬液に対する透過性低減化方法。

44. ポリアミド系樹脂組成物からなる層（I）と、前記層（I）に積層された含フッ素エチレン性重合体からなる層（II）とを有する薬液低透過性の積層

- 5 樹脂成形体の製造方法であって、前記薬液と親和性が高くかつ前記層（II）によって前記薬液中に溶出することを阻止される化合物を前記層（I）を構成するポリアミド系樹脂組成物に配合して積層することを特徴とする、薬液低透過性の積層樹脂成形体の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/01174

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> Int.Cl <sup>7</sup> B32B27/30, B32B27/34, F16L11/04		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) Int.Cl <sup>7</sup> B32B1/00-35/00, F16L11/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2001 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2001 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2001		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO, 99/45044, A (Daikin Industries, Ltd.), 10 September, 1999 (10.09.99), Full text; especially pages 19 to 21, & EP, 1086962, A	1-3, 7-22, 24, 35-38, 41-44
Y		23, 39
A		4-6, 25-34, 40
Y	JP, 10-311461, A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 November, 1998 (24.11.98),	23, 39
A	Claims; Par. No. [0042] (Family: none)	1-22, 24-38, 40-44
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family	
Date of the actual completion of the international search 22 May, 2001 (22.05.01)		Date of mailing of the international search report 29 May, 2001 (29.05.01)
Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office		Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

## 国際調査報告

国際出願番号 PCT/J.P.01/01174

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B27/30, B32B27/34, F16L11/04

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. B32B1/00-35/00, F16L11/04

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2001年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2001年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2001年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO, 99/45044, A (ダイキン工業株式会社) 10. 9 月, 1999 (10. 09. 99) 全文献 特に第19頁-第21 頁 & EP, 1086962, A	1-3, 7- 22, 24, 35-38, 41-44
Y		23, 39
A		4-6, 25 -34, 40

☒ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.05.01

国際調査報告の発送日

29.05.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J.P.)  
 郵便番号100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

芦原 ゆりか

4S 9161

電話番号 03-3581-1101 内線 3474



国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP01/01174

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 10-311461, A (旭硝子株式会社) 24. 11月. 1998 (24. 11. 98) 特許請求の範囲、【0042】段落 (ファミリーなし)	23, 39
A		1-22, 2 4-38, 4 0-44